

ELEKTRISK KARAKTERISERING AV KORNGRENSER I DONORDOPA TiO_2 :

STUDIE AV SAMANHENGEN MELLOM
HYDRATISERTE TITANVAKANSAR OG
FOTOKATALYTISK AKTIVITET

INGRID HÅØY NYGÅRD



MASTEROPPGÅVE I MATERIALER, ENERGI OG NANOTEKNOLOGI

FYSISK INSTITUTT

UNIVERSITETET I OSLO

JUNI 2012

Forord

Denne avhandlinga representerer arbeidet utført som ein del av mastergradsstudiet Materialer, energi og nanoteknologi ved Universitetet i Oslo. Arbeidet er utført ved Senter for materialvitenskap og nanoteknologi (SMN) i perioden august 2010 til juni 2012.

Spesielt vil eg takke mine tre rettleiarar professor Truls E. Norby, Einar Vøllestad og Ola Nilsen for all hjelp gjennom arbeidet, for deira store engasjement og gode innspel. Vidare ynskjer eg å takke Agnieszka Gorzkowska-Sobas, Protima Singh og Martin Fleissner Sunding for hjelp til praktisk utføring og for verdifull innsikt ved tolking av eksperimentelle resultat. En stor takk rettes også til kvar enkelt ved gruppa for faststoffelektrokjemi for eit lærerikt og godt miljø.

Takk til mine gode medstudentar, som forstår både frustrasjonen og gleda ein opplev gjennom 5 år som student. For hjelp til avkopling og for minneverdige dansepausar vil eg særleg takke Torunn Kjeldstad og Ingrid Vee. Den største takka går til familien min, for oppmuntring, støtte og tillit uansett kva veg eg vel å gå. Pappa, Odd Magne Nygård, får velfortent ein ekstra takk for å vise utruleg interesse for mine tankar og arbeid, og for å ha bygd opp mi forståing for realfag gjennom 25 år.

Universitetet i Oslo, juni 2012

Ingrid Håøy Nygård

Samandrag

Den fotokatalytiske aktiviteten til TiO_2 kan relaterast til defektstrukturen i materialet, fukteeigenskapane, samt hydratisering av overflatespecier. Meir spesifikt har det blitt foreslått at hydratiserte titanvakansar i overflata spelar ei viktig rolle. På bakgrunn av dette blei det i denne oppgåva valt å kartlegge defektstrukturen i keramiske prøver av Nb-dopa TiO_2 , gjennom elektrisk karakterisering. Kombinert med dette blei det utført ein studie av dei fotokatalytiske eigenskapane til tynnfilmar av Nb-dopa og udopa TiO_2 , samt effekten av UV-lys på fukteeigenskapane til dei ulike overflatene.

Defektstrukturen og leiingsevna i keramiske prøver av Nb-dopa TiO_2 blei studert ved hjelp av eksperimentelle AC-impedansmålingar i temperaturintervallet 1000 – 25 °C ved ulike atmosfærar. Samansetning og strukturelle eigenskapar blei karakterisert ved XRD, SEM, TEM, XPS og ellipsometri.

Den fotokatalytiske aktiviteten til ulike prøver av TiO_2 blei bestemt ved fotokatalytisk avfarging av metylenblått løyst i vatn. Det kunne observerast ein tydeleg forskjell i avfarging med og utan UV-lys, men det kunne ikkje skiljast mellom den fotokatalytiske aktiviteten til prøver av Nb-dopa og udopa TiO_2 . Fukteeigenskapane blei undersøkt ved måling av kontaktvinkelen mellom materialoverflata og ein vassdråpe, før og etter UV-bestråling. Dette gav store observerbare skilnader i effekten av UV-lys på fukteeigenskapane til ulike prøver.

Impedansmålingar viste to bidrag, tileigna serielle romladningslag og korngrensekjerner i materialet. På bakgrunn av impedansmålingane er det foreslått ein defektstruktur i bulk med niob på titanplass og titanvakansar som dominerande defektar, samt elektron og proton som minoritetsdefekt. Vidare er det foreslått ein korngrensemodell for Nb-dopa TiO_2 , med negativt ladde korngrensekjerner kompensert av effektivt positivt ladde romladningslag. Den negative ladninga til korngrensekjernane blir tileigna ein høg konsentrasjonen av titanvakansar. På bakgrunn av ein transient endring i leiingsevna ved endring i pH_2O blir det foreslått ein modell for hydratisering av korngrensene, der ein auke i pH_2O resulterer i proton kompensert av titanvakansar i korngrensekjernane.

Liste over forkortingar

AC	Vekselstraum
BSC	Tilbakespreidde elektron
C	Kapasitans
CB	Leiingsband
D	dopant
DC	Likestraum
EDS	Energidispersjonsspektroskopi
EFTEM	Energifiltrert transmisjonselektronmikroskopi
EQC	Equivalent circuit
ETD	Everhart-Thornley detektor
FEG	Field emission gun
FSH	Fotoindusert superhydrofilitet
G	Konduktans
HRTEM	Høg-oppløysings-transmisjonselektronmikroskopi
HV	Høgvakuum
IS	Impedansspektroskopi
LFD	Large-field detektor
LV	Lågvakuum
MB	Metylenblått
PC	Polykrystallinsk
PLD	Pulsert laserdeposisjon
R	Resistans
RL	Romladningslag
RT	Romtemperatur
SAED	Områdeavgrensa elektrondiffraksjon (selected area electron diffraction)
SC	Einkrystall
SE	Sekundærelektron
SEM	Sveipelektronmikroskopi
SHE	Standard hydrogen elektrode
SSD	Solid-state detektor
TEM	Transmisjonselektronmikroskopi
VB	Valensband
XRD	Røntgendiffraksjon

Innhald

Forord.....	I
Samandrag.....	III
Liste over forkortingar	V
Innhald	VII
1. Innleiing	1
1.1 Motivasjon og bakgrunn.....	1
1.2 Fotokatalyse	1
1.3 Mål og metode.....	2
2. Teori.....	3
2.1 Defektkjemi.....	3
2.1.1 Punktdefektar og notasjon.....	3
2.1.2 Defektreaksjonar og likevektar	4
2.1.3 Doping.....	5
2.1.4 Hydratisering.....	6
2.2 Defektar i Nb-dopa TiO_2	6
2.2.1 Atmosfæreavhengigheiter	7
2.3 Elektrisk leiingsevne	8
2.3.1 Elektrisk halvleiar	9
2.4 Impedansspektroskopi.....	10
2.4.1 Vekselstraum og impedans	10
2.4.2 Passive krinselement	11
2.4.3 Generelt om impedansmålingar	12
2.4.4 Mursteinsmodellen.....	13
2.5 Grenseflater	14
2.5.1 Romladningsteori.....	15
2.5.2 Halvleiarsteori	18
2.6 Fotokatalyse	20
2.6.1 Fotokatalytisk halvleiar.....	20
2.6.2 Reinsing av vatn ved fotokatalyse	22
2.7 Fotoindusert superhydrofilitet.....	23
3. Litteratur	25
3.1 Udopa og Nb-dopa TiO_2	25
3.1.1 Defektstruktur	27
3.1.2 Leiingsevne og mobilitet.....	29
	VII

3.2	Romladningslag og grenseflater i Nb-dopa TiO ₂	34
3.3	Fotokatalyse	36
3.3.1	Parametrar som påverkar den fotokatalytiske aktiviteten	37
3.3.2	Avfarging av metylenblått	37
3.4	Fotoindusert hydrofilitet	38
4.	Eksperimentelt	41
4.1	Prøvepreparering	41
4.1.1	Faststoffreaksjonsmetoden	41
4.1.2	Pulsert laserdeposisjon	42
4.1.3	Elektrodar	43
4.2	Karakterisering	43
4.2.1	Røntgendiffraksjon	43
4.2.2	Ellipsometri	44
4.2.3	Sveipelektronmikroskopi	44
4.2.4	Transmisjonselektronmikroskopi	44
4.2.5	Røntgenfotoelektron-spektroskopi	45
4.2.6	Måling av kontaktvinkel	45
4.3	Apparatur	46
4.3.1	Målecelle	46
4.3.2	Gassblander	47
4.3.3	UV-VIS spektrofotometer	48
4.3.4	UV-lampe	49
4.4	Leiingsevne målingar	50
4.5	Avfarging av metylenblått	51
4.5.1	Metode for kvantifisering av avfargingsmålingar	52
4.6	Feilkjelder og usikkerheit	54
5.	Resultat	57
5.1	Strukturelle eigenskapar	57
5.1.1	Keramiske prøver	57
5.1.2	Tynnfilar	61
5.2	Leiingsevne målingar	65
5.2.1	Impedansspektroskopi	66
5.2.2	Temperaturavhengigheit	67
5.2.3	Atmosfæreavhengigheit	69
5.2.4	Nedgang i konduktans over tid	73

5.2.5	Effekt av spenning ved impedansspektroskopi.....	74
5.3	Avfarging av metylenblått.....	76
5.3.1	Val av parameterar.....	77
5.3.2	Val av prøver.....	77
5.3.3	Verdiar for absorbans og avfarging av metylenblått.....	79
5.4	Måling av kontaktvinkel.....	83
6.	Diskusjon	87
6.1	Defektstruktur og leiingsevne	87
6.2	Bidrag ved impedansspektroskopi	91
6.3	Hydratisering.....	95
6.4	Fotokatalytisk aktivitet.....	99
6.5	Fotoindusert superhydrofilitet.....	101
6.6	Oppsummerande betraktningar	102
6.7	Vidare arbeid	106
7.	Konklusjon.....	109
	Referanseliste.....	111
	Vedlegg A - Impedansspektroskopi.....	119
	Vedlegg B – Avfargingsforsøk	123

1. INNLEIING

1.1 Motivasjon og bakgrunn

Å sikre tilstrekkeleg tilgang på reint vatn og å betre dei sanitære forholda er ein av dei største utfordringane i verda i dag. I følgje WHO og UNICEF fører forureina drikkevatt og dårlege sanitære forhold til om lag 4500 – 5000 barnedødsfall kvar dag og 1 milliard menneske lev utan tilgang på reint drikkevatt [1].

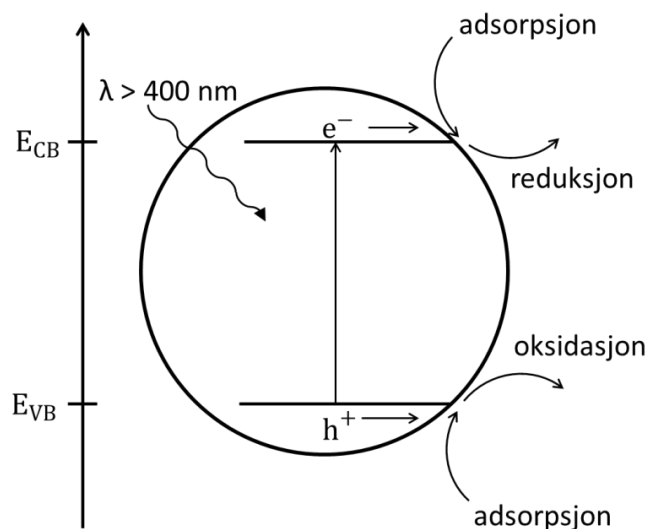
Det finnes ulike eksisterande behandlingar av drikkevatt. Nokre, som koagulering og filtrering, fjernar ikkje alltid alle bakteriar og dermed heller ikkje all fare for å bli sjuk ved drikking av det reinsa vatnet. Kloring, ozonering og bestråling med UV-lys er metodar som fjernar dei fleste smittekjelder[2]. Desse metodane har derimot andre svakheiter. Ozonering og bestråling med UV-lys er begge energetisk kostbare. Det er ofte snakk om elektrisk energi, noko det kan vere mangel på der det er behov for reint vatn.

For å overkomme vassmangelen må det difor satsast stort på å forske fram nye metodar for vassreinsing. Dei nye metodane bør vere energi- og kostnadseffektive, samtidig som dei minimaliserar bruk av kjemikaliar og negativ innverknad på miljøet. Eit godt alternativ er reinsing av vatn ved fotokatalyse. Lyskjelda kan vere generert UV-lys, men det optimale er om prosessen kan drivast direkte med foton frå sollys. Bruk av sollys vil vere både økonomisk og miljøvennleg. Titandioksid, TiO_2 , er ein svært god kandidat til bruk som fotokatalysator i slik reinsing. TiO_2 er motstandsdyktig mot både kjemisk nedbryting og fotokorrosjon, har ein lav kostnad og stor sikkerheit [2].

Potensialet for bruk av fotokatalyse er stort, men det er framleis for dårlig effektivitet og for lavt utbytte av solenergien [2]. For å kunne betre den fotokatalytiske aktiviteten til TiO_2 må parameterane som påverkar denne kartleggast og forståas betre [3, 4]. Sidan fotokatalytisk reinsing av vatn finn stad på og nært overflata til TiO_2 [5], vil ei betre forståing av defektstrukturen i denne kunne gi ein ny plattform for å forstå dei fotokatalytiske eigenskapane til materialet[6].

1.2 Fotokatalyse

Fotokatalyse er ein kjemisk prosess som blir driven ved bruk av energi frå foton og ved hjelp av ein katalysator. Det innkomande fotonet genererer eit elektron og eit elektronhol, eit elektron-hol-par. Eit slikt elektron-hol-par kan føre til reduksjon og oksidasjon av organsike forureiningar og patogen i kontaktområdet mellom vatn og halvleiaren [2, 7-9]. Organske forureiningar er vist å kunne oksiderast fullstendig til CO_2 og andre ufarlege forbindelsar, ved fotokatalytisk nedbryting[5]. Figur 1.1 viser ei skjematisk framstilling av den fotokatalytisk prosessen på overflata til TiO_2 .



Figur 1.1: Skjematisk framstilling av fotokatalytisk prosess på overflata til TiO_2 . Basert på ref. [10].

Det er fleire grunnar til at TiO_2 er godt egna til reinsing av vatn ved fotokatalyse. Blant anna kan reaksjonane gå føre seg ved romtemperatur og atmosfærisk trykk [2]. TiO_2 er også billig, kjemisk inert og ikkje giftig, noko som er viktig med tanke på bruk i reinsing av drikkevatt[3].

Fotokatalyse, defektkjemi og fotoindusert superhydrofilitet

Den fotokatalytiske aktiviteten til TiO_2 er relatert til defektstrukturen i materialet[11], gjennom påverknad av elektronisk struktur, ladningstransport og overflateeigenskapar[4]. I dette arbeidet vil fokuset vere på relasjonen mellom fotokatalyse, defektstruktur og overflateeigenskapar.

Gjennom DFT-berekningar har Bjørheim et al. [12] funne at overflata til TiO_2 i våte omgivadar og ved lave temperaturar vil ha titanvakansar ($v_{\text{Ti}}^{///}$) som dominerande

defektar, kompensert av proton (OH_O^\bullet). Norby [13] har foreslått at desse defektane spelar ei viktig rolle for dei fotokatalytiske eigenskapane til TiO_2 .

Superhydrofilitet er ein overflateeigenskap, der vatn vil spreie seg spontant over heile overflata [14]. Nokre materiale får ei superhydrofil overflate ved bestråling, kalla fotoindusert superhydrofilitet [15]. Det er vist gjennom ulike studie at der er ei kopling mellom fotoindusert superhydrofilitet og fotokatalytisk aktivitet for TiO_2 [16-19]. Vidare er det studie som viser at fotoindusert superhydrofilitet har ei direkte kopling med hydratisering av overflatespecier [17]. Dette knyt fotoindusert superhydrofilitet direkte til hypotesen foreslått av Norby [13].

1.3 Mål og metode

Målet med denne oppgåva er å kartlegge og om mogleg kvantifisere eksistensen av titanvakansar ($v_{Ti}^{///}$), kompensert av proton (OH_O^\bullet), i overflata til TiO_2 , samt å bekrefte eller avkrefte hypotesen om at desse har ein innverknad på dei fotokatalytiske eigenskapane til TiO_2 .

Nb-dopa TiO_2 er rapportert til både å ha ein høg konsentrasjon av titanvakansar [6, 20] og høg fotokatalytisk aktivitet [21], og blei difor valt som materiale i dette arbeidet. Defektstrukturen vil bestemmast ved elektriske målingar, særleg ved impedansspektroskopi, utført på keramiske prøver av Nb-dopa TiO_2 , ved ulike temperaturar og atmosfærar.

Dei fotokatalytiske eigenskapane vil bestemmast ved avfarging av det organiske fargestoffet metylenblått (MB) løyst i vatn. Ulike prøver av udopa og Nb-dopa TiO_2 i kontakt med løysinga vil bli bestrålt med UV-lys. Graden av avfarging vil bli kvantifisert ved bruk av eit UV-VIS spektrofotometer. Fukteeigenskapar og fotoindusert superhydrofilitet vil bli karakterisert ved måling av kontaktvinkel mellom prøve og vatn, før og etter bestråling med UV-lys.

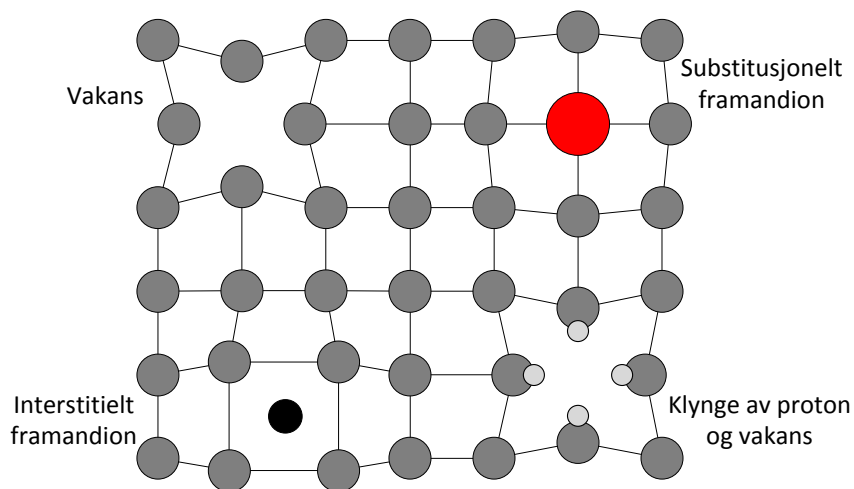
Til dei ulike målingane blir det nytta keramiske prøver syntetisert ved faststoffmetoden, samt tynnfilmar deponert ved pulsert laserdeponering (PLD). For å karakterisere dei ulike prøvene med omsyn på krystallstruktur, kjemisk samansetning og morfologi blir det nytta røntgendiffraksjon (XRD), transmisjonselektronmikroskopi (TEM), sveipelektronmikroskopi (SEM), røntgenfotoelektron-spektroskopi (XPS) og ellipsometri.

2. TEORI

2.1 Defektkjemi

Store delar av teorien omtala i dette kapittelet er henta frå *Defects and Transport in Crystalline Solids* av Kofstad og Norby [22]. Andre referansar vil bli oppgitt i teksten. TiO_2 vil gjennomgåande bli brukt som eksempel.

Defektar og defektkjemi kan forklare mange av dei ulike fenomena ein ser innan faststoffkjemi. Alle krystallar vil innehalde avvik frå den ideelle krystallstrukturen, uansett temperatur, og det er desse avvika som blir kalla defektar. Desse avvika kan til dømes vere utfelling av ein sekundærfase eller det kan vere mangel av ei rad atom. Vakansar og interstitielle atom er eksempel på punktdefektar, defektar utan utstrekning (0D). Individuelle framandatom i krystallen, samt elektroniske defektar er også ulike punktdefektar. Figur 2.1 skisserar slike punktdefektar i ein krystallstruktur.



Figur 2.1: Skisse av ein krystallstruktur med ulike typar punktdefektar; substitusjonelt framandion, interstitielt framandion, vakans og klynge av vakans og proton assosiert med omliggande ion.

2.1.1 Punktdefektar og notasjon

Der er ei rekke moglege punktdefektar i udopa og Nb-dopa TiO_2 . Ei oversikt over fullt ioniserte punktdefektar, samt klynger av titanvakansar og oksygenvakansar eller hydroksid, er gitt i Tabell 2.1. Kröger-Vink notasjon vil gjennomgåande bli brukt for skildring av punktdefektar i dette arbeidet.

Tabell 2.1: Notasjonar for fullt ioniserte punktdefektar, samt klynger av titanvakansar og oksygenvakansar, samt titanvakansar og hydroksid, i udopa og Nb-dopa TiO_2

Defektar i TiO_2	Notasjon
Titanvakans	$v_{\text{Ti}}^{///}$
Interstitiell titan	$\text{Ti}_i^{\bullet\bullet\bullet}$
Oksygenvakans	$v_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$
Klynge av titanvakans og oksygenvakans	$[v_{\text{Ti}}^{///} v_{\text{O}}^{\bullet\bullet}]^{//}$
Interstitiell oksygen	$\text{O}_i^{//}$
Niob (V) på titanplass	$\text{Nb}_{\text{Ti}}^{\bullet}$
Hydroksid på oksygenplass	$\text{OH}_{\text{O}}^{\bullet}$
Elektron	$e^{'}$
Elektronhol	h^{\bullet}
Klynge av titanvakans og hydroksid	$[v_{\text{Ti}}^{///} (\text{OH}_{\text{O}}^{\bullet})]^{///}$ $[v_{\text{Ti}}^{///} (\text{OH}_{\text{O}}^{\bullet})_2]^{//}$ $[v_{\text{Ti}}^{///} (\text{OH}_{\text{O}}^{\bullet})_3]^{/}$ $[v_{\text{Ti}}^{///} (\text{OH}_{\text{O}}^{\bullet})_4]^x$

2.1.2 Defektreaksjonar og likevekter

Danning av defektar i eit materiale kan beskrivast ved defektreaksjonar. Reaksjonslikningane må følgje 3 reglar: Bevaring av masse, bevaring av ladning og bevaring av forholdet mellom dei ulike gitterplassane i materialet.

Vakansar og interstitielle

Danning av punktdefektar kan skje med eller utan endring i støkiometri. Danning av titanvakansar kan til dømes skje ved forbruk av elektron eller ved samtidig danning av oksygenvakansar:



Kvar reaksjonslikning har ein tilsvarande likevektskonstant, K :

$$K_{v_{Ti}^{////}} = \frac{[v_{Ti}^{////}][O_O^x]^2}{n^4 p_{O_2}} \xrightarrow{[O_O^x] \approx 1} K_{v_{Ti}^{////}} = \frac{[v_{Ti}^{////}]}{n^4 p_{O_2}} \quad (2.3)$$

$$K_s = [v_{Ti}^{////}][v_O^{\bullet\bullet}]^2 \quad (2.4)$$

K har ved kvar temperatur ein verdi gitt ved:

$$K = \exp\left(\frac{\Delta S^0}{R}\right) \exp\left(\frac{-\Delta H^0}{RT}\right) \quad (2.5)$$

der ΔS^0 og ΔH^0 er høvesvis standard endring i entalpi og entropi for reaksjonen og R er gasskonstanten.

Elektroniske defektar

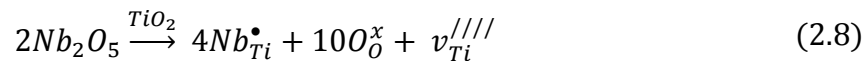
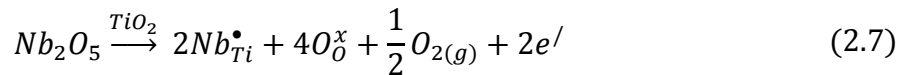
Elektroniske defektar kan dannast ved intrinsisk eller ekstrinsisk eksitasjon. Ved intrinsisk eksitasjon av ein halvleiar fører tilført energi til eksitasjon av eit elektron frå valensbandet til leiingsbandet. I valensbandet er det no mangel av eit elektron, kalla eit elektronhol, medan det i leiingsbandet er eit ekstra elektron. Desse to blir kalla eit elektron-hol-par:

$$0 = e' + h^\bullet \quad (2.6)$$

Ekstrinsisk eksitasjon er ei fellesnemning på alle reaksjonar, der innføring av ikkje-elektroniske defektar blir ladningskompensert ved danning av elektron eller elektronhol.

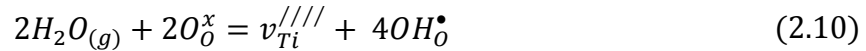
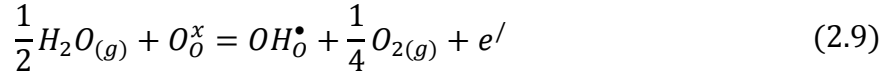
2.1.3 Doping

Innføring av framandion vil føre til endring i defektstrukturen, og dei vil ofte føre til endring av eigenskapane til materialet. Bevisst tilsetting av framandion blir kalla doping, og framandionet blir då kalla dopant. Den effektive ladninga til dopanten må kompensera ved endring i konsentrasjonen av ein annan punktdefekt. Innføring av Nb^{5+} på kationplass i TiO_2 vil gi Nb_{Ti}^\bullet , som er effektivt positivt ladd. Denne defekten kan kompensera av elektron eller titanvakansar:



2.1.4 Hydratisering

I fuktig atmosfære vil eit materiale kunne ta opp vatn. Dette blir kalla hydratisering og gir opphav til proton i materialet, H_i^\bullet . I eit oksid vil proton i realiteten alltid vere assosiert med eit oksidion som ei hydroksidgruppe. Dersom oksygenionet sit på normal gitterplass blir defekten OH_O^\bullet . Det er fleire moglege reaksjonar som kan beskrive hydratisering av TiO₂, til dømes ved danning av elektron eller titanvakansar:



Diffusjon av proton kan skje ved to mekanismar: (i) Ved hopping frå oksygenion til oksygenion, kalla Grotthussmekanismen, eller (ii) ved transport som passasjer på ion, anten som hydroksidion OH_O^\bullet / OH^- , hydroniumion H_3O^+ eller som molekylært vatn.

I tillegg til dei individuelle punktdefektane kan fleire punktdefektar opptre i klynger, avhengig av kva som er energetisk gunstig. Eksempel på slike klynger er titanvakansar assosiert med 1,2,3 eller 4 OH_O^\bullet -defektar, $[v_{Ti}^{////}(OH_O^\bullet)_x]^{(4-x)/}$ [6, 12].

2.2 Defektar i Nb-dopa TiO₂

Regelen om ladningsnøytralitet er eit viktig reiskap for å kunne beskrive ulike defektkonsentrasjonar relativt til kvarandre. Den totale ladningsnøytraliteten til Nb-dopa TiO₂ er gitt ved:

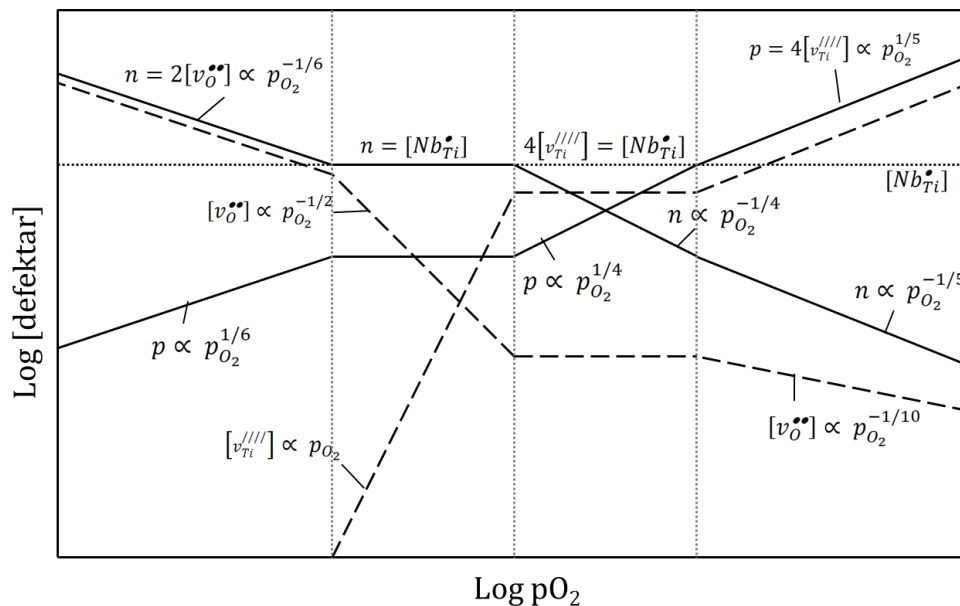
$$4[v_{Ti}^{////}] + 2[O_i^{//}] + n = [Nb_{Ti}^\bullet] + [OH_O^\bullet] + 2[v_O^{\bullet\bullet}] + 4[Ti_i^{\bullet\bullet\bullet}] + p \quad (2.11)$$

DFT-berekningar [6] viser at konsentrasjonen av interstitielle defektar, samt oksygenvakansar og elektronhol er svært låge ved låge temperaturar, og desse blir difor ikkje inkludert vidare i dette arbeidet. Berekningane viser vidare at konsentrasjonen av titanvakansar assosiert med hydroksid er stor. Den mest energetisk gunstige er $[v_{Ti}^{////}(OH_O^\bullet)_2]^{//}$ og desse blir difor inkludert. Den totale ladningsnøytralitet er då:

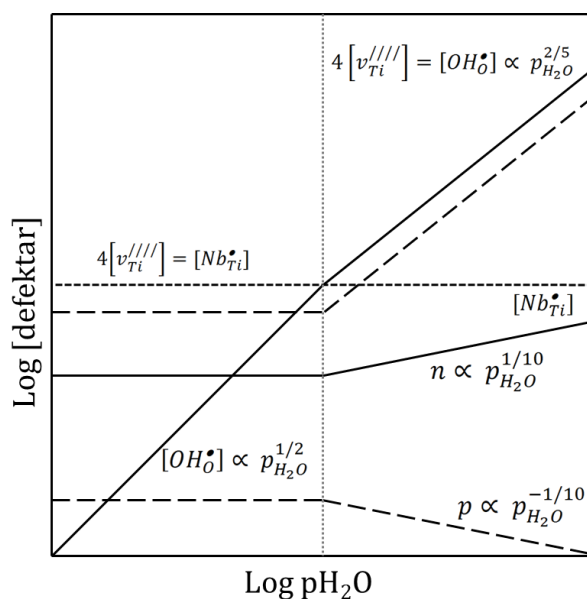
$$4[v_{Ti}^{////}] + 2\left[[v_{Ti}^{////}(OH_O^\bullet)_2]^{//}\right] + n = [Nb_{Ti}^\bullet] + [OH_O^\bullet] \quad (2.12)$$

2.2.1 Atmosfæreavhengigheter

Likevektsuttrykka for danning av ulike defektar gir avhengighetene mellom defektkonsentrasjonar og partialtrykk. Desse kan presenterast i Brouwerdiagram og slik gi eit bilete av defektstrukturen under ulike vilkår. Brouwerdiagram for Nb-dopa TiO₂ med omsyn på høvesvis pO₂ og pH₂O er vist i Figur 2.2 og Figur 2.3.



Figur 2.2: Kalkulert Brouwerdiagram for Nb-dopa TiO₂ med log[defektar] mot log(pO₂).



Figur 2.3: Kalkulert Brouwerdiagram for Nb-dopa TiO₂ med log[defektar] mot log(pH₂O).

2.3 Elektrisk leiingsevne

I eit elektrisk felt E vil ladde partiklar bli utsett for ei kraft. Denne krafta gir opphav til straum i materialet, med straumtetleiken:

$$i = \sigma_i E = z_i e c_i u_i E \quad (2.13)$$

der σ_i er den partielle elektriske leiingsevna, $z_i e$ er ladninga, c_i er konsentrasjonen og u_i er mobiliteten til partikkel i , kalla ladningsberar. Leiingsevna og mobiliteten til ladningsberaren kan koplast til sjølvdiffusjonskoeffisienten gjennom Nernst-Einstein relasjonen:

$$D_i = u_i \frac{kT}{z_i e} = \sigma_i \frac{kT}{c_i (z_i e)^2} \quad (2.14)$$

der T er temperatur og k er Boltzmannskonstanten. Denne relasjonen gjeld berre dersom ladningsberaren flyttar seg via ein aktivert hoppemekanisme. Dette er tilfelle for ioneleiing, samt elektronisk leiingsevne ved små polaron. I slike høver vil mobiliteten, diffusjonskoeffisienten og leiingsevna vere gitt ved høvesvis:

$$u_i = u_0 T^{-1} \exp\left(-\frac{E_u}{RT}\right) \quad (2.15)$$

$$D_i = D_0 \exp\left(-\frac{E_u}{RT}\right) \quad (2.16)$$

$$\sigma_i = \sigma_0 T^{-1} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2.17)$$

der u_0 , D_0 og σ_0 , er preekspontentielle faktorar, R er gasskonstanten. E_u og E_a er høvesvis mobilitets- og aktiveringsenergien.

Dersom leiingsevna er gitt ved bandleiingsevne, med elektron til stades som store polaron, er mobiliteten gitt ved:

$$u_n = u_{n,0} T^{-\frac{1}{2}} \quad (2.18)$$

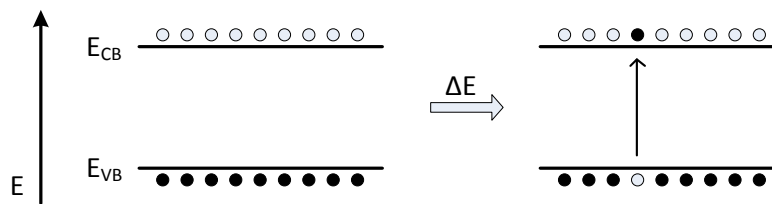
I slike høver er leiingsevna gitt ved:

$$\sigma_n = e n u_{n,0} T^{-\frac{1}{2}} \quad (2.19)$$

2.3.1 Elektrisk halvleiar

Teorien i dette avsnittet er hovudsakelig henta frå *Solid state electronic devices* av Streetman og Banerjee [23]. Andre referansar vil bli oppgitt i teksten.

Frå bandteorien kan energinivåa til elektron i eit fast materiale beskrivast som energiband som strekk seg gjennom heile materialet. Ein halvleiar er eit materiale som, når det er i grunntilstanden, har eit fylt valensband (VB) og eit tomt leiingsband (CB) og som har ein relativt liten forskjell i energi mellom desse banda. Energiforskjellen mellom høgaste energinivå i VB (E_{VB}) og lågaste i CB (E_{CB}) blir kalla bandgapet (E_g). Dersom materialet blir tilført energi større enn bandgapet, vil dette kunne føre til ein eksitasjon av elektron frå VB til CB, som vist i Figur 2.4. Dei eksiterte elektronerna etterlet seg tomme energitilstandar i VB. Ein slik mangel av elektron blir kalla eit elektronhol. Ein typisk halvleiar har eit bandgap på mellom 1 og 4 eV[7].

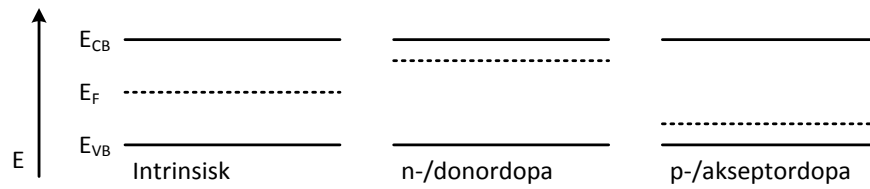


Figur 2.4: Skjematisk framstilling av eksitasjon av ein halvleiar. Basert på ref. [23].

Ferminivået (E_F) til ein halvleiar, også kalla det kjemiske potensialet til elektronerna, angir fordelinga av elektron og elektronhol i materialet. Dersom det er ein intrinsisk halvleiar, med $n = p$, vil ferminivået ligge midt i bandgapet:

$$E_F \approx \frac{1}{2} E_g \quad (2.20)$$

Doping av ein halvleiar vil innføre nye energinivå, og dermed føre til endring i den elektroniske strukturen til materialet. Dersom dopanten innfører nye energinivå høgare enn ferminivået vil elektron lettare kunne eksiterast frå desse og opp i leiingsbandet. Dopanten fungerer som ein donator av elektron og materialet blir kalla donator- eller n-dopa. Dersom dopanten innfører energinivå under ferminivået vil elektron lettare kunne eksiterast frå valensbandet og opp til desse. Dopanten fungerer som ein akseptor for elektron og materialet blir kalla akseptor- eller p-dopa. Donordoping fører til ein auke i ferminivået, medan akseptordoping fører til ei senking, som illustrert i Figur 2.5.



Figur 2.5: Skjematisk framstilling av energibanddiagram for ein intrinsisk, donordopa og akseptordopa halvleiar. Basert på ref. [23].

2.4 Impedansspektroskopi

Impedansspektroskopi er eit kraftig verktøy for karakterisering av elektriske eigenskapar, då denne teknikken gjer det mogleg å bestemme impedansbidraget frå ulike strukturelle områder i eit materiale. Teorien i dette delkapittelet vil i stor grad bygge på *Electrical measurements* av Norby [24], samt *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment and Applications* av Barsoukov og MacDonald [25]. Andre referansar vil bli oppgitt i teksten.

2.4.1 Vekselstraum og impedans

Ved vekselstraum vil både spenning og straum variere med tid, høvesvis:

$$U = U_0 \sin \omega t \quad (2.21)$$

$$I = I_0 \sin(\omega t + \theta) \quad (2.22)$$

der ω er vinkelfrekvensen og θ er faseforskyvinga til straumen relativt til spenninga. Faseforskyvinga kjem av eventuelle kapasitive eller induktive (ikkje-ohmske) krinselament. Forholdet mellom straumen og spenninga gir impedans, Z , som ved vekselstraum er samansatt av to komponentar: Ein som er i fase med spenninga, og ein som har ein faseforskyving på 90° relativt til spenninga. Komponenten som er i fase gir den reelle hindringa av transport av ladningsberarar i krinsen og blir kalla resistans, R . Den imaginære komponenten, som er 90° ute av fase, blir kalla reaktans, X . Den totale impedansen kan representerast som ein vektor i det komplekse planet:

$$Z = R + jX \quad (2.23)$$

der $j = \sqrt{-1}$. Den inverse av induktans, admittans Y , er også eit komplekst tal med ein reell komponent kalla konduktans, G , og ein imaginær komponent kalla suseptans, B :

$$Y = \frac{1}{Z} = G + jB \quad (2.24)$$

2.4.2 Passive krinselement

Dei ulike impedansbidraga i ei polykrystallinsk prøve kan beskrivast ved hjelp av passive krinselement – motstandar, kondensatorar og spolar.

Motstand

Ein motstand er eit krinselement med transport av ladningsberar over ein stor distanse. Konsentrasjonen og mobiliteten til ladningsberarane gir opphav til konduktans G og resistans $R=1/G$. I ein ideell motstand vil påsett spenning momentant gi opphav til ein resistans. Det vil dermed ikkje vere noko faseforskyving mellom straum og spenning og impedansen vil berre bestå av ein reell del, $Z_R = R$.

Kondensator

Ein kondensator består av ein ideell isolator mellom to leiarar. Ved påsetting av spenning over platene vil dei bli lada. Kapasitansen er avhengig av arealet til platene, samt avstanden og den relative dielektriske konstanten, ϵ_r , til mediet mellom dei:

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{A}{d} \quad (2.25)$$

der ϵ_0 er permittiviteten i vakuum, A er arealet og d er avstanden mellom platene.

Straumen over ein kondensator er 90° faseforskyvd framfor spenninga og impedansen har berre ein imaginær komponent:

$$Z_{kond} = -j \left(\frac{1}{\omega C} \right) \quad (2.26)$$

Spole

Ein spole er ein lang, ideell leiar utan resistans. Når ein vekslende straum går gjennom leiaren vil det settast opp eit magnetisk felt rundt den som igjen indusere ei vekslende spenning U_L over leiaren. Denne vil vere like stor og motsett retta som den originalt påsette spenninga. Den induserte spenninga vil vere faseforskyvd 90° framfor straumen. Impedansen for ein spole vil bestå av ein frekvensavhengig, imaginær komponent:

$$Z_{spole} = j\omega L \quad (2.27)$$

der L er induktansen til spolen.

2.4.3 Generelt om impedansmålingar

I AC impedansspektroskopi blir den komplekse impedansen målt over eit stort frekvensområde. Vanlegvis blir desse målingane gjort ved ein liten oscillasjonsspenning eller straum påsett prøva. Ulike strukturelle delar av prøva vil ha ulik frekvensavhengigheit og dette gjer det mogleg å skilje desse delane frå kvarandre ved impedansspektroskopi. Impedansspekter blir ofte presentert i Nyquistdiagram, med reell impedans langs x-aksen og imaginær impedans langs y-aksen.

Eit impedansspekter kan tilpassast ved ulike kombinasjonar av passive krinselement. Kva element som best beskriv impedansen er avhengig av materialet som er undersøkt. Impedansen til ein fast leiar stemmer godt overeins med ein motstand og ein kondensator i parallell, (RC) . Eit slikt element vil gi ein halvsirkel i Nyquistdiagrammet. Eit polykrystallinsk materiale kan gi opphav til fleire slike halvsirkclar. Det kan skyldast bidrag frå ulike delar av materialet, som bulk, korngrenser og grenseflater mellom prøve og elektrodar.

Ettersom størrelse på både korn og korngrenser, samt orienteringa av korngrensene i forhold til det påsette feltet variera gjennom prøva, vil resistansen og kapasitansen til dei individuelle korngrensene også variere. Halvsirkelen assosiert med korngrensa reflekterer den totale impedansen til alle desse. Dette fører til at halvsirkelen blir nedtrykt, og den kan beskrivast meir korrekt ved eit konstant faseelement, Q . Impedansen til eit slikt krinselement er gitt ved:

$$Z^* = \frac{1}{Y_0(\omega j)^n} \quad (2.28)$$

der Y_0 er ein slags kapasitans og n kan ta ein verdi mellom -1 og 1. I eit system med mange korngrenser, kan desse ofte beskrivast som ein motstand i parallell med eit konstant faseelement, (RQ) , med $n \approx 0,75$.

Om det er mogleg å skilje ulike halvsirkclar frå kvarandre er avhengig av ein forskjell i den karakteristiske frekvensen, ω_0 , til kvar av dei. ω_0 er frekvensen til toppunktet i ein halvsirkel, og er gitt ved:

$$\omega_0 = \frac{1}{RC} = \frac{\sigma}{\epsilon_0 \epsilon_r} \quad (2.29)$$

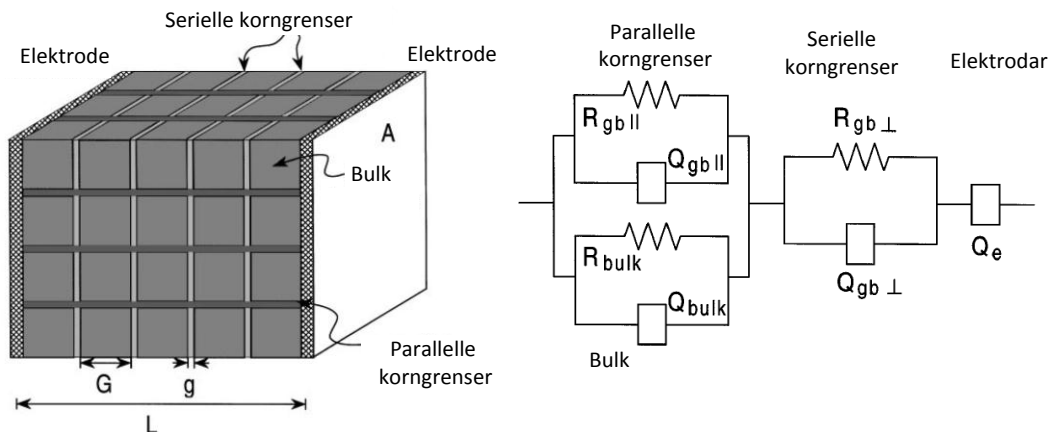
der ϵ_0 og ϵ_r er høvesvis permittiviteten i vakuum og den relative dielektriske konstanten til mediet. Det er vanleg å anta at ϵ_r er tilnærma likt i alle delar av eit polykrystallinsk materiale [26]. Forskjellen i ω_0 for ulike halvsirkla kjem dermed frå forskjell i

resistiviteten i dei tilsvarande delane av prøva. I eit materiale der resistiviteten i korn grensene er høgare enn i bulk vil dermed halvsirkelen med lågast ω_0 vere assosiert med korn grensene.

Det blir også antatt at ϵ_r til eit materiale er relativt uavhengig av temperatur. Endring i ω_0 med temperatur kjem dermed nesten utelukkande frå temperaturavhengigheita til resistansen. Endring i ω_0 med temperatur kan føre til at målepunktet for ein konstant frekvens flyttar seg frå ein halvsirkel til ein annan ved endring av denne. Endring i leiingsevne ved ein gitt frekvens kan difor ha opphav frå endring i målt bidrag, til dømes ved overgang frå korn grensebidrag til bulkbidrag. Impedansspektroskopi må dermed nyttast for å kunne avgjere kva som er opphavet til observerte endringar i leiingsevna.

2.4.4 Mursteinsmodellen

For å kunne tolke resultat frå leiingsevne målingar blir det nytta ein modell, kalla mursteinsmodellen, der det blir antatt at prøva er bygd opp av kubiske korn med tjuknad G , illustrert i Figur 2.6. Mellom korna er der korn grenser med tjuknad g , både parallelt og serielt med straumretninga. Denne modellen gjer det mogleg å beskrive dei ulike vegane ladningsberarane kan transporterast ved kopling av ulike krins element i parallell og serie. Dette blir kalla ein ekvivalent krinsmodell.



Figur 2.6: Til venstre: Polykrystallinsk prøve skildra ved mursteinsmodellen. Til høgre: Ekvivalente krinsmodell av ei polykrystallinsk prøve, med bidrag tilsvarande dei strukturelle delane i mursteinsmodellen. Henta frå ref. [26].

Resistansen til dei ulike bidraga kan finnast ved tilpassing av halvsirklane i eit Nyquistdiagram med (RQ) -element. Ved å anta at transportmekanismen er den same

langs parallelle korngrenser og på tvers av serielle korngrenser kan resistansen frå dei ulike bidraga uttrykkast ved dei spesifikke leiingsevnene σ_{kg} og σ_{bulk} [26]:

$$\frac{1}{R_1} = \frac{1}{R_{kg||}} + \frac{1}{R_{bulk}} = \frac{A}{L} \left\{ \frac{2g}{G} \sigma_{kg} + \sigma_{bulk} \right\} \quad (2.30)$$

$$\frac{1}{R_2} = \frac{1}{R_{kg\perp}} = \frac{A}{L} \left\{ \frac{G}{g} \sigma_{kg} \right\} \quad (2.31)$$

der R_1 er resistansbidraget frå bulk og parallelle korngrenser, medan R_2 er bidraget frå serielle korngrenser.

Kva bidrag som er dominerande i R_1 er bestemt av forholdet mellom σ_{kg} og σ_{bulk} , samt korngrensetjuknaden, g , og kornstørrelsen, G . For tilfelle der $\sigma_{kg} \gg \sigma_{bulk}$ vil transport av ladningberarar kunne skje både langs korngrenser og gjennom bulk. Tilsvarende Nyquistdiagram vil ha ein halvsirkel assosiert med både parallelle korngrensene og bulk. Dersom derimot $\sigma_{kg} \ll \sigma_{bulk}$ og $g \ll G$ vil bulktransport av ladningsberarar dominere, og likning (2.32) blir redusert til

$$\frac{1}{R_1} = \frac{1}{R_{bulk}} = \frac{A}{L} \sigma_{bulk} \quad (2.32)$$

Halvsirkelen ved høge frekvensar vil i dette tilfelle berre vere assosiert med bulk.

Kapasitansen, C , til dei ulike halvsirklane er bestemt av den dielektriske konstanten i dei ulike strukturelle områda, samt geometrien til prøva og enkeltkorn. Den dielektriske konstanten blir antatt å vere lik i heile prøva, noko som gir [26]:

$$C_1 \approx C_{bulk} = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{A}{L} \quad (2.33)$$

$$C_2 \approx C_{kg\perp} = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{A G}{L g} \quad (2.34)$$

$$\frac{C_{bulk}}{C_{kg}} = \frac{g}{G} \quad (2.35)$$

Korngrensetjuknaden kan dermed bestemmast frå kornstørrelsen, samt kapasitansane C_{bulk} og C_{kg} , funne ved impedansspektroskopi.

2.5 Grenseflater

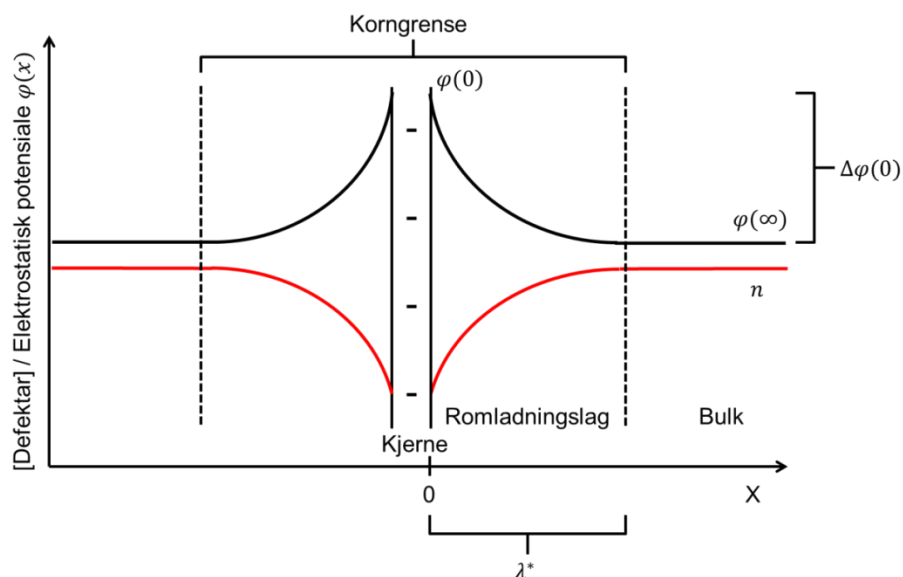
Det vil her bli gitt ei kort innføring i to ulike tilnærmingar for å beskrive endring av potensial mot ei grenseflate; ved romladningsteori og halvleiarteori. Romladningsteorien blir ofte nytta ved beskriving av bandbøying i keramiske material, med ionisk eller

elektronisk leiing. Innan fotokatalyse er det derimot vanleg å forklare denne bandbøyinga med utgangspunkt i halvleiarteori. For å kunne kombinere og samanlikne litteratur med eksperimentelle resultat er det her naudsynt med ei forståing av begge desse tilnærmingane.

2.5.1 Romladningsteori

Beskrivinga av romladningsteorien følgjer tidlegare innfallsvinklar gitt av De Souza [27], samt Guo og Waser [28]. Andre referansar vil bli oppgitt i teksten.

I grenseflata mellom to korn vil der vere eit område som skil seg strukturelt frå bulk. Dette kjem som følgje av eit krystallografisk avvik mellom korna, noko som resulterer i eit område der desse tilpassar seg kvarandre strukturelt. Dette området blir kalla ein korngrensekjerne. Den strukturelle forskjellen frå bulk kan beskrivast som eit overskot eller underskot av ion, eller som ei endring i distribusjonen av ladde punktdefektar. Denne endringa kjem som ein følgje av forskjellen i Gibbs dannelsingsenergi for punktdefektar i bulk og korngrensekjerner. Korngrensekjernane kan ha ei ladning, enten positiv eller negativ [29]. Det vil vidare bli tatt utgangspunkt i ein negativt ladd kjerne i ein n-leiar, skissert i Figur 2.7. Den negative ladninga i kjernen blir kompensert av positive ladningar i eit område på begge sider av kjernen, kalla romladningslag (RL). Elektronisk sett er romladningslaget med i korngrensa, medan det strukturelt sett er ein del av bulk.



Figur 2.7: Illustrasjon av $\varphi(x)$ og n i ei korngrense med negativ korngrenskjerne. $\Delta\varphi(0)$ er Schottkybarrieren, λ^* er tjuknaden av eit romladningslag.

Elektrostatisk potensial

Det elektrokjemiske potensialet til ein mobil defekt j er gitt ved

$$\eta_j(x) = \mu_j^0 + k_B T \ln c_j(x) + Ze\varphi(x) \quad (2.36)$$

der $c_j(x)$ og $\varphi(x)$ er høvesvis defektkonsentrasjonen og det elektrostatiske potensialet til defekten ved avstand x frå korngrensekjernen. μ_j^0 er standard kjemisk potensial og Z er den effektive ladninga til defekten. I bulk er det elektrokjemiske potensialet til defekten

$$\eta_j(\infty) = \mu_j^0 + k_B T \ln c_j(\infty) + ze\varphi(\infty) \quad (2.37)$$

Ved likevekt, $\eta_j(x) = \eta_j(\infty)$, vil forskjellen i det elektrostatiske potensialet vere uttrykt ved

$$\Delta\varphi(x) = \varphi(x) - \varphi(\infty) = \frac{k_B T}{Ze} \ln \left(\frac{\ln c_j(\infty)}{\ln c_j(x)} \right) \quad (2.38)$$

som igjen gir

$$\frac{c_j(\infty)}{c_j(x)} = \exp \left(\frac{Ze}{k_B T} \Delta\varphi(x) \right) \quad (2.39)$$

Konsentrasjonen av defekten j vil dermed både vere avhengig av konsentrasjonen i bulk og den elektrostatiske potensialforskjellen.

Den elektrostatiske potensialforskjellen mellom kjernen og bulk blir kalla kalla Schottkybarrieren og er gitt ved

$$\Delta\varphi(0) = \varphi(0) - \varphi(\infty) \quad (2.40)$$

Leiingsevne og mobilitet

Leiingseva i romladningslaga σ_{RL} skil seg frå leiingsevna i bulk, med forholdet:

$$\frac{\sigma_{bulk}}{\sigma_{RL}} \cong \frac{\exp \left(\frac{Ze\Delta\varphi(0)}{k_B T} \right)}{\frac{2Ze\Delta\varphi(0)}{k_B T}} \quad (2.41)$$

Dersom det kan antakast at mobiliteten til ladningsberarane er den same i romladningslag og bulk kan forskjellen aktiveringsenergi mellom desse områda finnast ved:

$$\Delta E_{a\,RL} = E_{a\,RL} - E_{a\,bulk} = (e\Delta\varphi(0) - k_B T) \left[1 + \frac{1}{T} \frac{d \ln \Delta\varphi(0)}{d \left(\frac{1}{T} \right)} \right] \quad (2.42)$$

$\Delta E_{a\,RL}$ er avhengig av både Schottkybarrieren $\Delta\varphi(0)$ og temperaturavhengigheita til denne.

Geometri

Ei korngrense består av ei korngrensekjerne og to romladningslag, og har dermed ein tjuknad gitt ved

$$g = 2\lambda^* + b \quad (2.43)$$

der b er tjuknaden på korngrensekjernen og λ^* er tjuknaden til eit romladningslag. Denne er igjen gitt av

$$\lambda^* = 2L_D \left(\frac{e|\Delta\varphi(0)|}{k_B T} \right)^{1/2} \quad (2.44)$$

der L_D er Debyelengda.

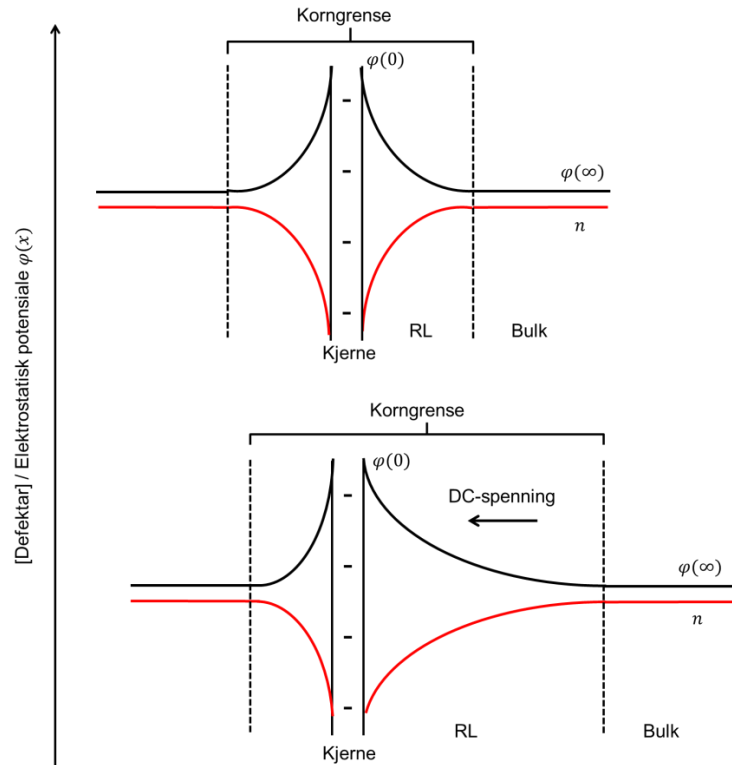
Effekt av påsett spenning

Ved påsett spenning over eit polykrystallinsk, halvleiande materiale med relativt låg resistivitet i bulk, er det vanleg å anta at tilnærma heile spenningsfallet førekjem i dei serielle korngrensene. Ved n serielle korngrenser vil kvar av desse ha gjennomsnittleg påsett ytre spenning lik [30]:

$$V_{kg} = \frac{V_{DC} R_{kg}}{n(R_b + R_{kg} + R_{el})} \quad (2.45)$$

der V_{DC} er total påsett DC-spenning og R_b, R_{kg} og R_{el} er resistansbidraga frå høvesvis bulk, korngrenser og elektrodar. Dersom spenningsfallet er stort nok til å gi eit stort elektrisk felt over ei korngrense vil dette gi eit usymmetrisk elektrostatiske potensialet

gjennom denne, som vist i Figur 2.8. Spenninga fører til at det eine romladningslaget blir tynnare, medan det andre tjukkare. Den totale korngrensetjuknaden aukar ved aukande spenning.



Figur 2.8: Elektrostatisk potensiale og n i korngrense (a) utan og (b) med påsett DC-spenning. Basert på ref. [28].

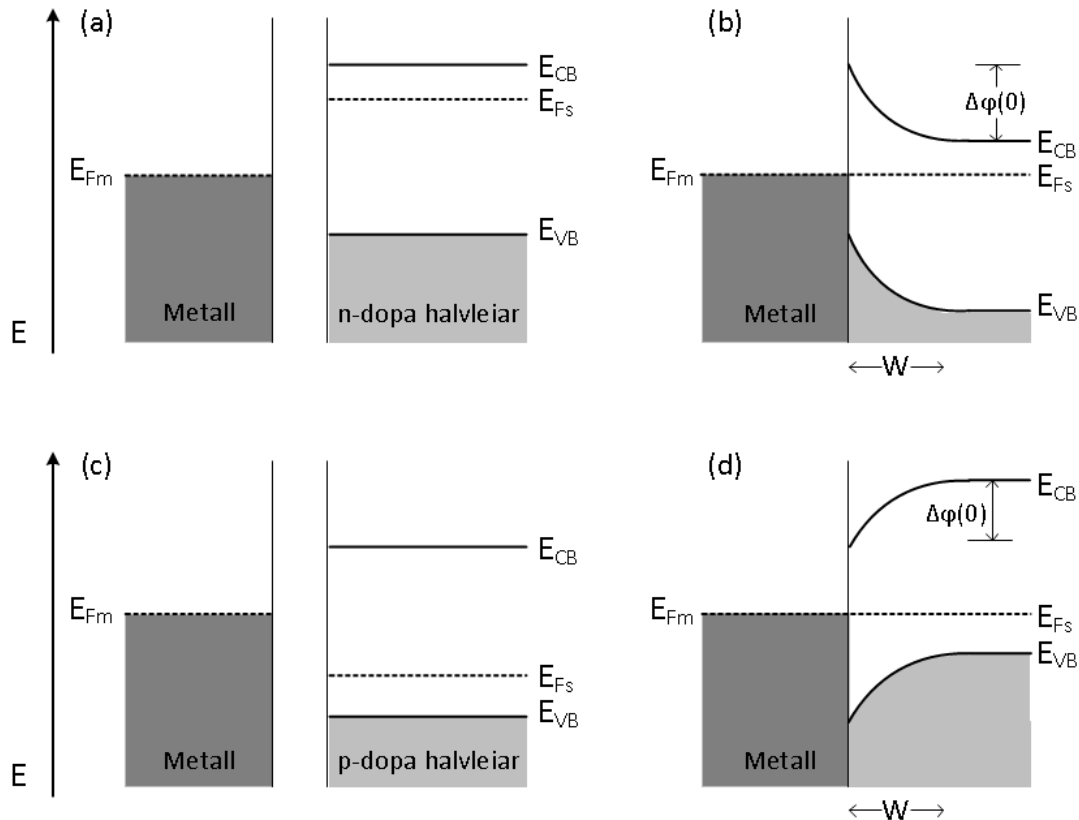
2.5.2 Halvleiarteori

I dette avsnittet vil det bli presentert modellar for bandbøying i 2 ulike overgangar: Halvleiar-metall og halvleiar-elektrolytt. Modellane bygger på halvleiarteori og er hovudsakleg henta frå *Solid state electronic devices* av Streetman og Banerjee [23], samt *Encyclopedia of electrochemistry*, volum 6 av Bard [7]. Andre referansar vil bli oppgitt i teksten.

Overgang halvleiar-metall

Når eit metall og ein halvleiar med ulike ferminivå, $E_{Fm} \neq E_{Fs}$, blir ført i kontakt vil det skje ei ladningsoverføring mellom desse til ferminivåa er i likevekt, $E_{Fm} = E_{Fs}$. Dette gir opphav til ei bandbøying i halvleiaren med utstrekning W . Området med bandbøying blir kalla eit romladningslag. Ved $E_{Fm} < E_{Fs}$ vil elektron gå frå halvleiaren til metallet

og romladningslaget vil ha ein uttømming av elektron. Ved $E_{Fm} > E_{Fs}$ vil derimot elektron gå frå metallet til halvleiaren, noko som vil gi eit område med opphoping av elektron. Bandenergidiagram for dei ulike tilfella er gitt i Figur 2.9.

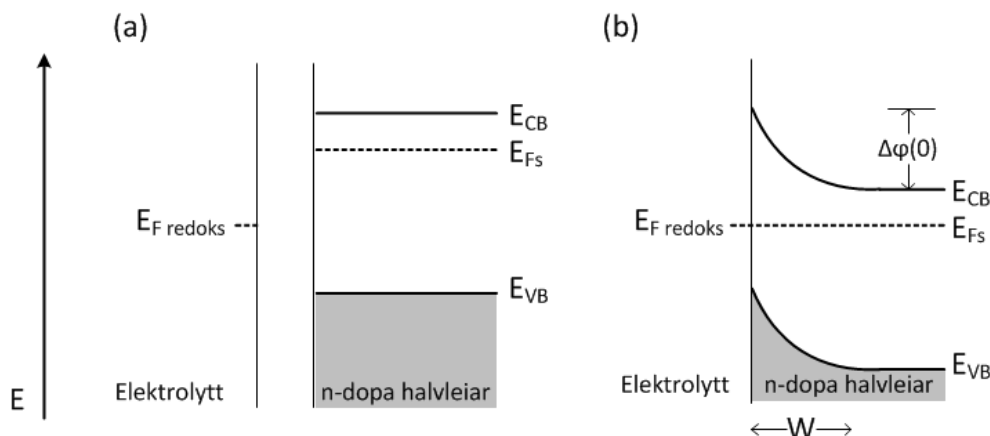


Figur 2.9: Bandenergidiagram (a) før og (b) etter kontakt ved $E_{Fm} < E_{Fs}$. (c) før og (d) etter kontakt ved $E_{Fm} > E_{Fs}$. Basert på ref. [23].

Overgang halvleiar-elektrolytt

Når ein halvleiar med E_{Fs} er ført i kontakt med ein elektrolytt, med eit redoks-potensial $E_{F\text{redoks}}$, vil det på tilsvarende måte som for to faste stoff skje ei ladningsoverføring til systemet er i likevekt, $E_{Fs} = E_{F\text{redoks}}$. Dette gir opphav til bandbøying i halvleiaren, i eit romladningslag med ein vanleg tjuknad på 10 – 1000 nm. Ladningsoverføringa vil også gi opphav til eit ladd lag i elektrolytten, kalla Helmholtzlaget. Dette laget har ei typisk tjuknad på 0,4 – 0,6 nm.

Figur 2.10 viser bandenergidiagram før og etter kontakt mellom ein n-dopa halvleiar og ein elektrolytt, der $E_{Fs} > E_{F\text{redoks}}$. Redoks-potensialet til vatn er avhengig av pH, noko som igjen vil påverke bandbøyinga i halvleiaren ved vatn som elektrolytt.



Figur 2.10: Bandenergidiagram (a) før og (b) etter kontakt mellom ein n-dopa halvleiar og elektrolytt. Basert på ref. [7].

2.6 Fotokatalyse

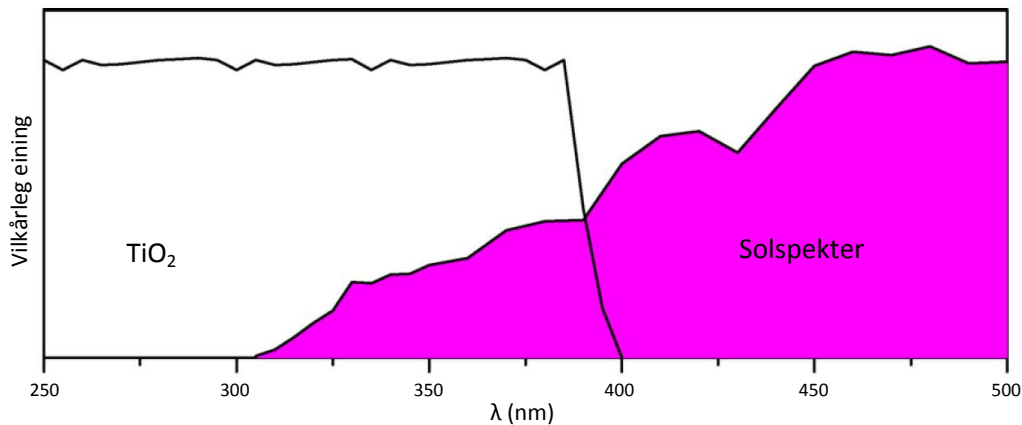
Teorien i dette kapittelet byggjer hovudsakleg på *Encyclopedia of electrochemistry, volum 6* av Bard [7]. Andre referansar vil bli oppgitt i teksten.

2.6.1 Fotokatalytisk halvleiar

Ein fotoaktiv halvleiar kan eksiterast ved absorpsjon av foton. For at dette skal vere mogleg må energien til fotonet vere større enn bandgapet til halvleiaren, E_g :

$$h \frac{1}{\lambda} = h\nu > E_g \quad (2.46)$$

h er Plancks konstant. λ og ν er høvesvis bøljelengda og frekvensen til fotonet. TiO_2 har eit bandgap på om lag 3 eV [31, 32] og kan difor eksiterast ved absorpsjon av foton med $\lambda < 400$ nm. Figur 2.11 viser solspekteret samt absorpsjonsspekteret til TiO_2 . Det overlappende området svarar til delen av solspekteret som har energi nok til å eksitere TiO_2 [2].



Figur 2.11: Absorpsjonsspekteret til TiO_2 og solspekteret. Modifisert frå ref. [2]

I tillegg til bandgapet er det fleire karakteristiske eigenskapar som avgjer om eit materiale eignar seg som fotokatalysator. Ein variabel er absorpsjonsdjupna, som fortel kor langt inn i materialet fotona kan trenge før dei blir absorberte. Denne er gitt av $1/\alpha$, der α er absorpsjonskoeffisienten gitt ved

$$\alpha = A'(h\nu - E_g)^n$$

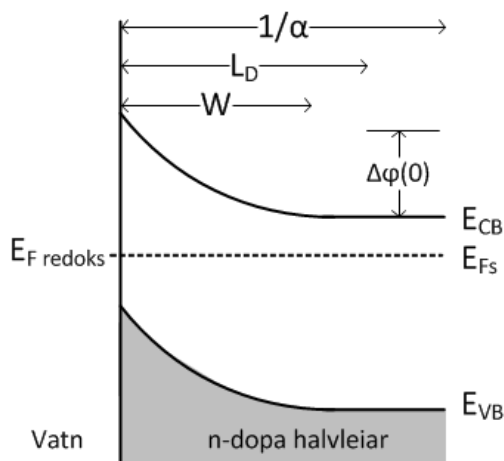
Ved direkte eksitasjon er $n = 1/2$, medan $n = 2$ ved indirekte eksitasjon. A' er ein konstant. Vidare er det avgjerande for effektiviteten at eksiterte elektron-hol-par unngår rekombinering. Elektron-hol-par danna med ein avstand frå overflata større enn Debyelengda, L_D , vil rekombinere og dermed berre gi opphav til varme i halvleiaren. L_D er gitt av

$$L_D = W + L$$

der W er tjuknaden av bandbøying mot overflata, omtala i delkapittel 2.6, og L er diffusjonslengda til minoritetsladningsberaren. I ein n-dopa halvleiar vil L dermed vere diffusjonslengda til elektronhol;

$$L_p = \sqrt{kT u_p \tau_p}$$

der u_p og τ_p er høvesvis mobiliteten og levetida til elektronhola. Figur 2.12 viser ei skisse av dei tre karakteristiske avstandane, $1/\alpha$, L_D og W i ein n-dopa halvleiar i kontakt med vatn. Det effektive fotonutbyttet til ei gitt overflate vil vere avhengig av desse avstandane.



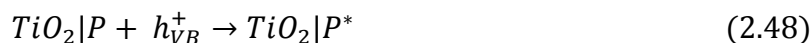
Figur 2.12: Illustrasjon av $1/\alpha$, L_D og W i ein n-dopa halvleiar i kontakt med vatn. Basert på ref. [7]

2.6.2 Reinsing av vatn ved fotokatalyse

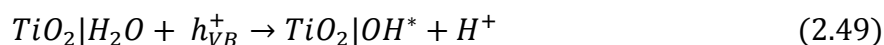
Reinsing av vatn ved bruk av ein fotoaktiv halvleiar består av fleire steg. Desse vil presenterast slik dei er gjort i ref. [10]. Absorpsjon av eit innkomande foton fører til eksitasjon av eit elektron. Dette gir opphav til eit elektron-hol-par:



Nokre av desse elektron-hol-para vil rekombinere igjen, medan andre vil føre til oksidasjon og reduksjon på overflata til fotokatalysatoren. Holet kan oksidere adsorberte ureiningar direkte,



der er P ureining og P^* oksidert ureining, her adsorbert på TiO_2 -overflata. Alternativt kan holet oksidere adsorbert vatn til svært reaktive hydroksidradikal (OH^*)[33], som vidare vil oksidere ureininga:



Elektronet vil redusere adsorbert oksygen, som igjen vil kunne redusere ureiningar:



2.7 Fotoindusert superhydrofilitet

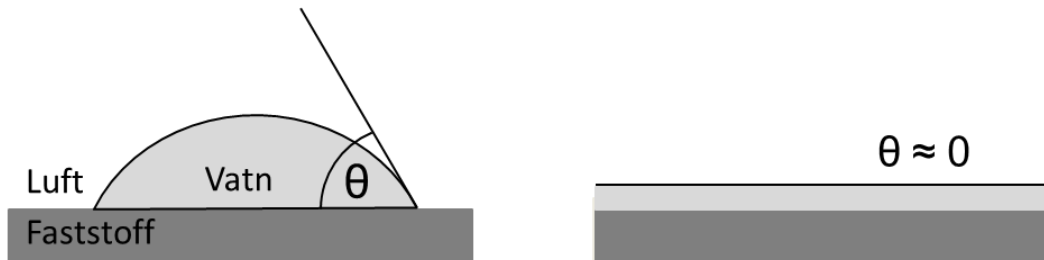
Overflater vil ha ulike fukteeigenskapar, avhengig av energiane til dei ulike grenseflatene faststoff-vatn (γ_{FSV}), vatn-luft (γ_V) og faststoff-luft (γ_{FS}) [34]. Fukteeigenskapane blir vanlegvis karakterisert ved kontaktvinkelen θ som er vinkelen mellom faststoffoverflata og overflata vatn-luft, gitt av tangenten til ein vassdråpe på overflata, som vist i Figur 2.13. Når vatn spreiar seg ut over ei flat faststoffoverflate, vil endringa i energien vere gitt ved:

$$\Delta E = \gamma_{FSV} + \gamma_V - \gamma_{FS} \quad (2.51)$$

Dersom $\Delta E \geq 0$ kan θ uttrykkast ved [14];

$$\cos\theta = c\gamma_{FS}^{1/2} - 1 \quad (2.52)$$

der c er ein konstant. Dersom derimot $\Delta E < 0$ vil vatn spreie seg spontant over heile overflata, $\theta \sim 0^\circ$, og overflata blir kalla superhydrofil. Nokre materiale, mellom anna TiO_2 , får ei superhydrofil overflate ved bestråling. Dette blir kalla fotoindusert superhydrofilitet [15].

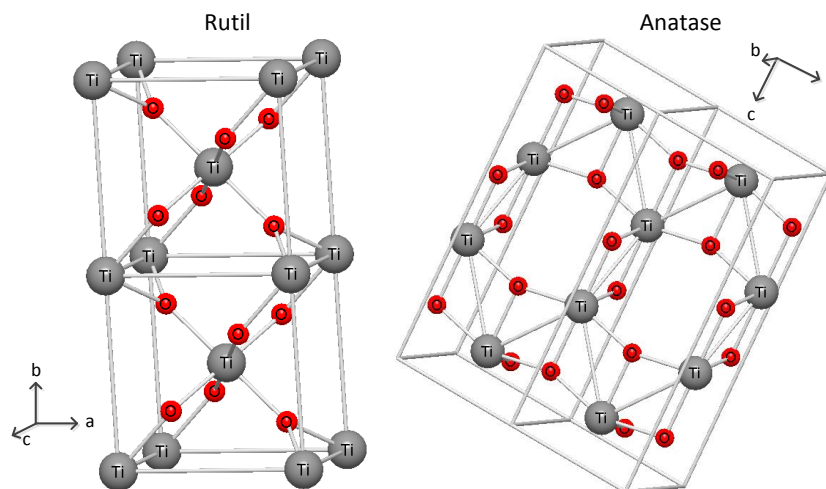


Figur 2.13: Skisse av ein vassdråpe på ei hydrofil overflate, med $\theta < 90^\circ$, og ei superhydrofil overflate, med $\theta=0^\circ$. Basert på ref. [34].

3. LITTERATUR

3.1 Udopa og Nb-dopa TiO₂

Titandioksid kan førekomme med tre ulike krystallstrukturar: Rutil, anatas og brookite. Rutil og anatas krystallstruktur, vist i Figur 3.1, er dei krystallinske formene som blir omtala i dette arbeidet. Anatas har ein irreversibel overgang til rutil ved ~ 750 °C [35].



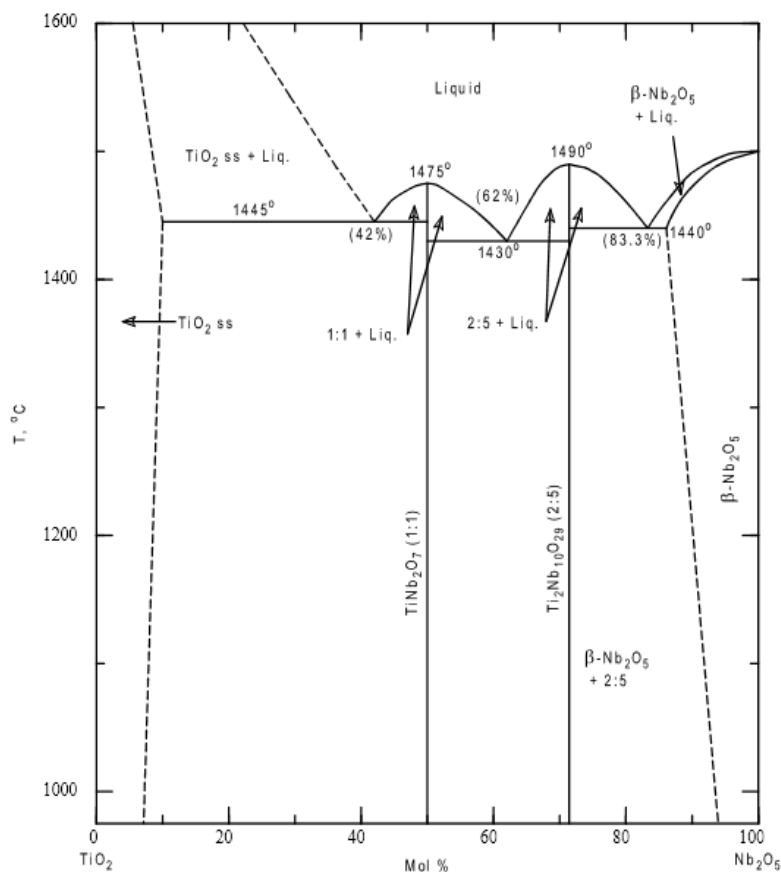
Figur 3.1: TiO₂ med rutil og anatas krystallstruktur. Strukturane er teikna basert på strukturell informasjon frå Le Bacq et al. [36] og Aldon et al. [37].

Rapporterte verdiar for den dielektriske konstanten, ϵ_r , til udopa og Nb-dopa TiO₂ er gitt i Tabell 3.1. Matsumoto et al. [38] rapporterer om tilnærma uendra ϵ_r ved Nb-doping, medan Kuo et al. [39] viser at Nb-doping fører til ein kraftig auke i denne verdien. Auken blir tileigna niob på titanplass og elektroniske defektar i materialet, men det blir ikkje gjort noko forsøk på å forklare dette i detalj. Dei nemner heller ikkje om den høge verdien for ϵ_r kan ha opphav frå korngrenser i materialet.

Tabell 3.1: Dielektrisk konstantar for ulike former av TiO₂.

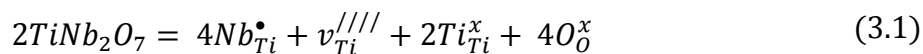
Udopa TiO ₂ :	ϵ_r	
Rutil, einkrystall	90 – 170	[39]
Rutil, keramiske prøver	125	[39]
Nb-dopa TiO ₂ :		
Rutil, einkrystall	~ 90 (0,65 at% Nb)	[38]
Rutil, keramiske prøver	38 000 – 65 000 (2,7 at% Nb)	[39]

Eit fasediagram for Nb₂O₅-TiO₂ ved 1000 – 1600 °C er vist i Figur 3.2 [40]. Frå fasediagrammet kjem det fram at løysingsgrada av Nb i TiO₂ er om lag 20 at% ved 1400 °C.



Figur 3.2: Fasediagram for Nb₂O₅-TiO₂ ved 1000 – 1600 °C [40].

Baumard og Tani [41] rapporterer derimot om ei mykje lågare løysingsgrad enn den gitt i fasediagrammet over, med 0,3 at% Nb⁵⁺ ved 1000 °C og 2-3 at% Nb⁵⁺ ved 1350 °C. Dei foreslår ei likevekt mellom faststoffoppløysinga og ein sekundærfase, TiNb₂O₇:



3.1.1 Defektstruktur

Udopa TiO₂

Udopa TiO₂ har ein støkiometri som er avhengig av pO₂, og ulike modellar er postulert for å beskrive den tilsvarande defektstrukturen. Under reduserande vilkår er der eit oksygenunderskot, noko som blir skildra ved ein høg konsentrasjon av oksygenvakansar $v_O^{\bullet\bullet}$ [20, 42, 43] eller ved titaninterstitielle $Ti_i^{\bullet\bullet\bullet\bullet}$ [44], med elektron e^- som kompenserande defekt. Under oksiderande vilkår er der eit oksygenoverskot, skildra ved elektronhol, h^\bullet , kompensert av $v_{Ti}^{///}$ og ureiningar som akseptorar, A' [45].

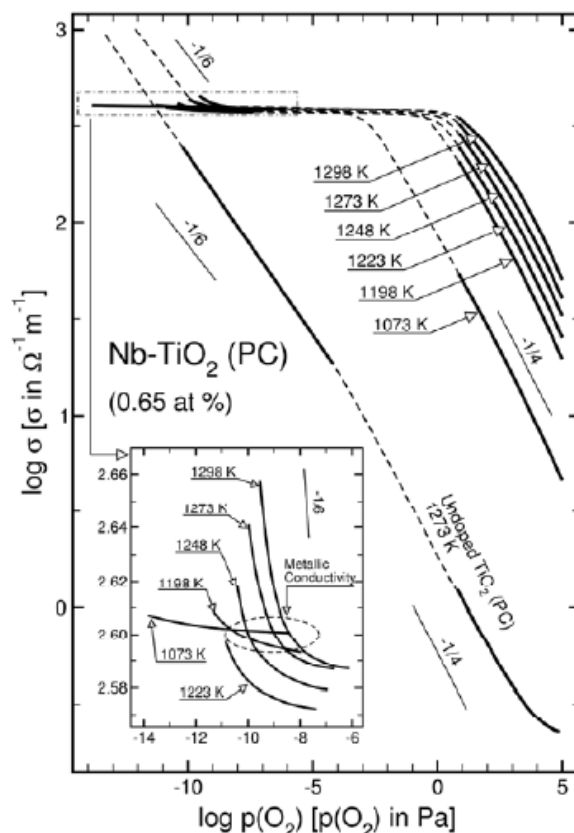
Nb-dopa TiO₂

Radecka og Rekas [46] har gjennom elektriske målingar bestemt defektstrukturen til Nb-dopa TiO₂ tynnfilm (9,5 at% Nb, rutil krystallstruktur). Målingane er utført ved om lag 1000 °C og beskriv dermed tilstanden ved høg T. Dei rapporterer om to pO₂-regimer med ulike dominerande defektar, gitt i Tabell 3.2.

Sheppard et al. [20, 47] rapporterer derimot om tre ulike pO₂-regimer, også gitt i Tabell 3.2.. Denne modellen er danna med bakgrunn i målingar av termoelektrisk effekt og elektrisk leiingsevne, utført på polykrystallinske prøver av rutil TiO₂ med 0,65 at% Nb. Figur 3.3 viser resultat frå målingar av elektrisk leiingsevne ved 800 – 1000 °C. Baumard og Tani [44] rapporterer om tilsvarande regimer, men i motsetnad til Sheppard et al. tillegg dei avhengigheita under svært reduserande vilkår til $Ti_i^{\bullet\bullet\bullet\bullet}$ kompensert av e^- .

Tabell 3.2: Rapporterte dominerande elektronøytralitet i ulike pO₂-regimer, ved ulike dopingnivå.

at% Nb	T (°C)	pO ₂ (atm)	Dominerande elektronøytralitet	
9,5 Tynnfilm	1000 °C	$10^{-10} - 10^{-20}$ $> 10^{-10}$	$[Nb_{Ti}^{\bullet}] = n$ $[Nb_{Ti}^{\bullet}] = 4[v_{Ti}^{///}]$	[46]
0,65	800 - 1000 °C	$< 10^{-15}$ $10^{-15} - 10^{-4}$ $10^{-4} - 1$	$2[v_O^{\bullet\bullet}] = n$ $[Nb_{Ti}^{\bullet}] = n$ $[Nb_{Ti}^{\bullet}] = 4[v_{Ti}^{///}]$	[20, 47]



Figur 3.3: Effekten av pO₂ på leiingsevna til polykrystallinsk udopa og 0,65 at% Nb-dopa TiO₂ [47].

Hydratisering

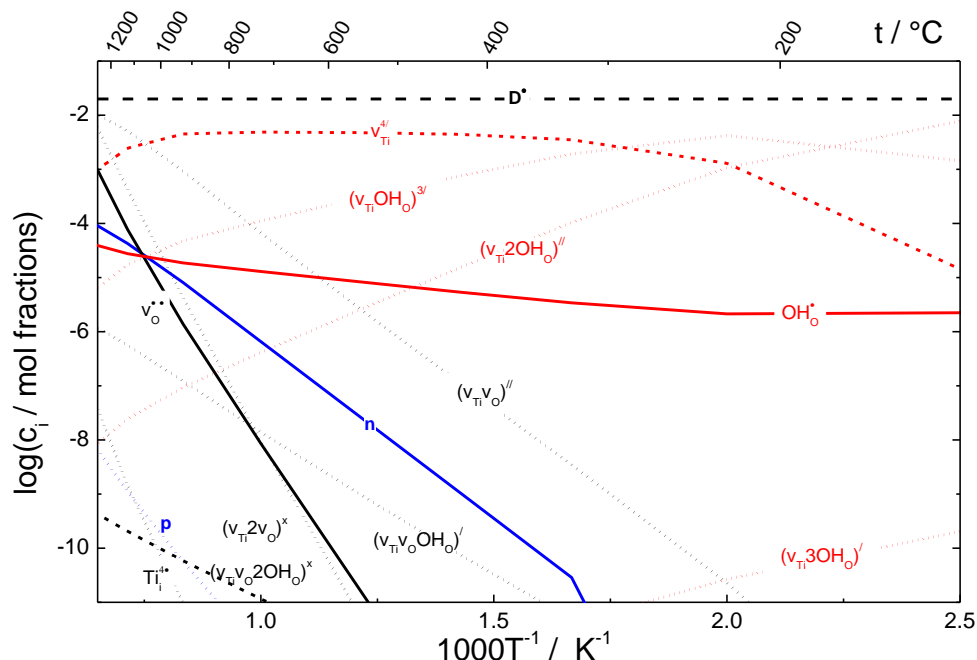
Erdal et al. [48] har gjennom elektriske målingar vist at proton spelar ei viktig rolle i defektstrukturen til keramiske prøver av rutil TiO₂, dopa med 1 at% Fe. Bjørheim et al. [6] har frå DFT-berekningar vist at proton også spelar ei viktig rolle i defektstrukturen til både udopa og donordopa TiO₂. Berekna defektkonsentrasjonar ved termisk likevekt for 2 at% donordopa TiO₂, ved pO₂ = 1 atm og pH₂O = 0,025 atm, er vist i Figur 3.4. I følgje dette vil materialet, ved lave og moderate temperaturar, ha ein dominerande elektronøytralitet gitt ved

$$2[(v_{\text{Ti}}2\text{OH}_O)^{//}] + 3[(v_{\text{Ti}}\text{OH}_O)^{3/}] = [\text{D}^*] \quad (3.2)$$

Ved høge temperaturar vil konsentrasjonen av proton vere låg, noko som gir elektronøytraliteten

$$4[v_{\text{Ti}}^{4/}] = [\text{D}^*] \quad (3.3)$$

Hydratisering av TiO₂ blir skildra som hydratisering av kationvakansar, då konsentrasjonen av $(v_{Ti}2OH_o)^{//}$ og $(v_{Ti}OH_o)^{3/}$ er mykje større enn OH_o^\bullet ved alle temperaturar under 1000 °C.



Figur 3.4: Berekna defektkonsentrasjonar ved termisk likevekt som funksjon av invers temperature for 2 at% donordopa TiO₂ ved $pO_2 = 1$ atm og $pH_2O = 0,025$ atm [6].

Bjørheim et al. [12] har, med grunnlag i DFT-berekningar, foreslått at (110)-overflata til TiO₂ vil vere dominert av $v_{Ti}^{///}$, OH_o^\bullet og klynger av desse, ved låge temperaturar i våt, oksiderande atmosfære.

3.1.2 Leiingsevne og mobilitet

Leiingsevne i Nb-dopa TiO₂

Doping av TiO₂ med Nb⁵⁺ gir ein auke i den elektroniske leiingsevna til materialet [41, 43]. Ulike rapporterte leiingsevner for Nb-dopa TiO₂ er gitt i Tabell 3.3.

Ivukina og Panova målte i 1964 [49] resistiviteten i einkrystallar av Nb-dopa TiO₂ med rutil krystallstruktur. Ivukina og Panova understrekar at der er ein svært stor auke i leiingsevne, på over 10 størrelsesordenar, ved innføring av 0,11 at% Nb, og at auke i doping til 4,5 at% ikkje fører til vidare drastisk endring. Det blir ikkje oppgitt kva

temperatur eller atmosfære målingane blei utført ved. Det blir derfor antatt at det er utført ved romtemperatur (RT) og i luft. Det blir heller ikkje oppgitt noko målt resistivitet for udopa TiO₂ i denne artikkelen. Sheppard et al. [47] rapporterer også om ein høg leiingsevne for polykrystallinsk prøve av 0,65 at% Nb-dopa TiO₂. Leiingsevna rapportert av Bernasik og Radecka [43], for ein rutil tynnfilm med 2 at% Nb-doping er derimot mykje lågare. I tillegg viser dei berre ei dobling i leiingsevne frå 0 – 2 at% doping. Målingane er både gjort ved høgare T og lågare pO₂. I tillegg kan det tenkast at mikrostrukturen til tynnfilmen spelar ei viktig rolle, mellom anna mengd korngrenser.

Tabell 3.3: Rapporterte leiingsevner, σ , for udopa og Nb-dopa TiO₂

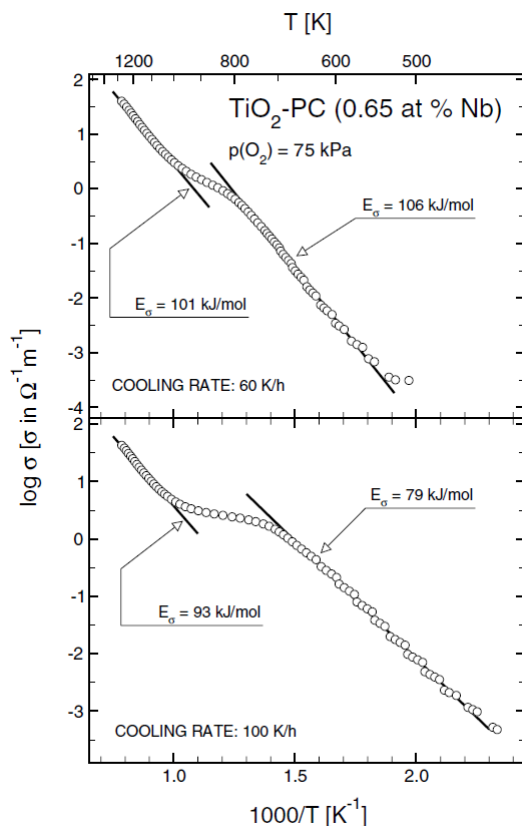
at% Nb	T (°C)	pO ₂ (atm)	σ (S/cm)		
0	~1000	1	0,004	Einkrystall	[32]
0,1 – 4,5	RT	1	0,9 - 25	Rutil, einkrystall. Antatt RT og luft	[49]
0,65	~1000	1	4000	Rutil, polykrystall	[47]
0	~1000	0,002	$\sim 2 \times 10^{-5}$	Rutil, tynnfilm. DC 4-punktsmåling	[43]
2			$\sim 1 \times 10^{-5}$		

Mobilitetsentalpien til elektron, $\Delta H_{m,n}$, i udopa og Nb-dopa TiO₂ er rapportert til å vere under 4 kJ/mol, gitt i Tabell 3.4. Det er vanskeleg å sjå for seg at så låge verdier for $\Delta H_{m,n}$ kan samsvare med ein aktivert hoppemodell. Til dømes er $\Delta H_{m,n}$ for aktivert hopping mellom Fe-ion i LiFeO₄ rapportert til å vere om lag 20 kJ/mol [50]. Den elektroniske leiinga blir difor antatt å kome frå bandleiing.

Tabell 3.4: Rapporterte elektronmobilitetar i udopa og Nb-dopa TiO₂.

at% Nb	pO ₂ (atm)	$\Delta H_{m n}$ (kJ/mol)		
0	$10^{-16} - 10^{-5}$	1,8	Polykrystall	[51]
0,65	$10^{-16} - 0,75$	0,66		
0,65	$10^{-12} - 10^{-5}$	-1,8	Polykrystall. T = 1100 – 1200 °C	[47]
0		4	Einkrystall	[32]

Sheppard et al. [51] viser ein klar effekt av nedkjølingshastigheit på målt leiingsevne og aktiveringsenergiar for udopa og Nb-dopa TiO₂. Figur 3.5 viser elektrisk leiingsevne for 0,65 at% Nb-dopa TiO₂ under ulike nedkjølingshastigheiter, utført ved pO₂ = 0,7 atm. E_a er rapportert til å vere lågare ved raskare nedkjøling. Det blir ikkje oppgitt om resultata er verifisert ved impedansspektroskopi, noko som kan gi informasjon om ulike resistansbidrag ved ulike temperaturar. Det er heller ikkje tatt med i betraktning at pH₂O kan spele ei rolle, særleg under reduserande vilkår. Aktiveringsenergien funne ved likevektsmålingar $E_{a,likevekt}$ blir oppgitt til å vere 124 kJ/mol [51].



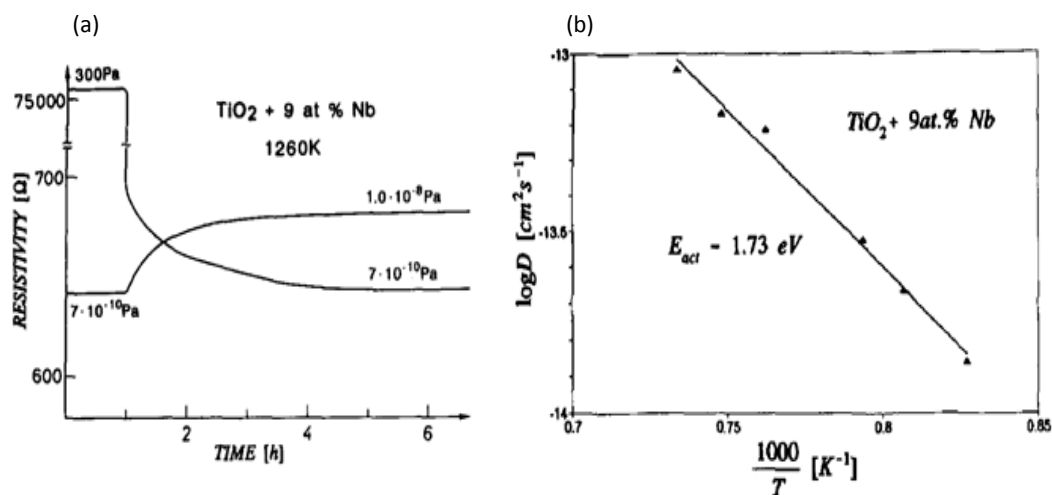
Figur 3.5: Arrheniusplott av elektrisk leiingsevne for 0,65 at% Nb-dopa TiO₂ under ulike nedkjølingshastigheter, utført ved $p\text{O}_2 = 0,7 \text{ atm}$ [51].

Diffusjonskoeffisientar og mobilitetsenergiar

Bernasik og Radecka [43], samt Radecka og Rekas [52], rapporterer om ulik responstid ved endring i $p\text{O}_2$ for udopa og Nb-dopa TiO₂. Den store forskjellen i responstid blir tillagt ulik mobilitet for dei dominerande defektane: Rask diffusjon av $v_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ i udopa TiO₂ og sakte diffusjon av $v_{\text{Ti}}^{////}$ i Nb-dopa TiO₂. Figur 3.6(a) viser endring i målt resistans som funksjon av tid ved endring i $p\text{O}_2$. Denne målinga er gjort på tynnfilm med 9 at% Nb-dopa TiO₂ og tjuknad 250 nm, ved ein temperatur på 1260 K. Radecka og Rekas poengterer at tilsvarende avhengigheiter er observert for andre temperaturar og for filmar med andre tjuknadar, som igjen er brukt til å finne verdiar for kjemisk diffusjonskoeffisient, D_{kjem} , ved ulike temperaturar. Desse er presentert i eit Arrheniusplott, gitt i Figur 3.6 (b). Lineær tilpassing av desse gir

$$D_{kjem} (cm^2/s) = (2,46 \pm 0,21) * 10^{-7} \exp \frac{-(167,3 \pm 8,6) \text{ kJ}}{RT} \quad (3.4)$$

Radecka og Rekas tileignar den oppnådde kjemiske diffusjonskoeffisienten til diffusjon av titanvakansar, $v_{Ti}^{////}$. Tilsvarande blir 167 kJ/mol tileigna mobilitetsenergien for desse.

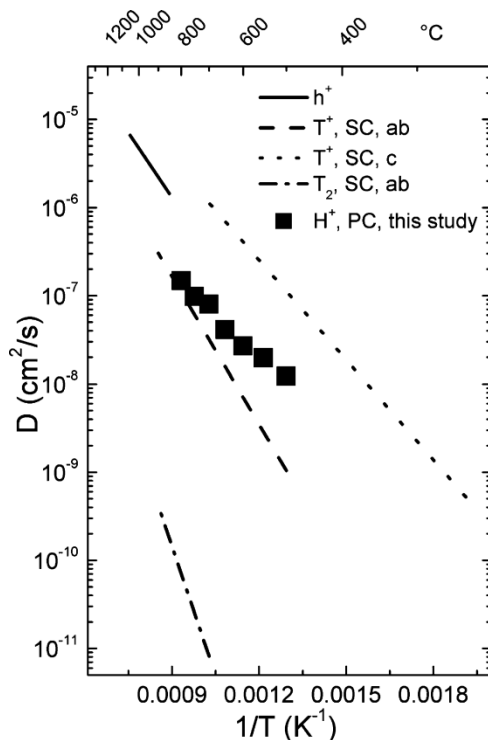


Figur 3.6: (a) Endring i R som funksjon av tid ved endring i pO₂ for 9 at% Nb-dopa TiO₂ tynnfilm. (b) Verdier funne for D_{kjem} ved ulik T [52].

Erdal et al. [48] har gjennom leiingsevne målingar funne ein diffusjonskoeffisient for proton i Fe-dopa TiO₂ lik

$$D_{H^+} (cm^2/s) = (1,0 \pm 0,5) * 10^{-4} \exp \frac{-(58 \pm 3) \text{ kJ/mol}}{RT}$$

Figur 3.7 viser oppnådd diffusivitet til proton (H⁺) i Fe-dopa TiO₂, samt for triton (T⁺) og molekylært tritium (T₂) i a, b og c-retning i TiO₂ [53, 54].

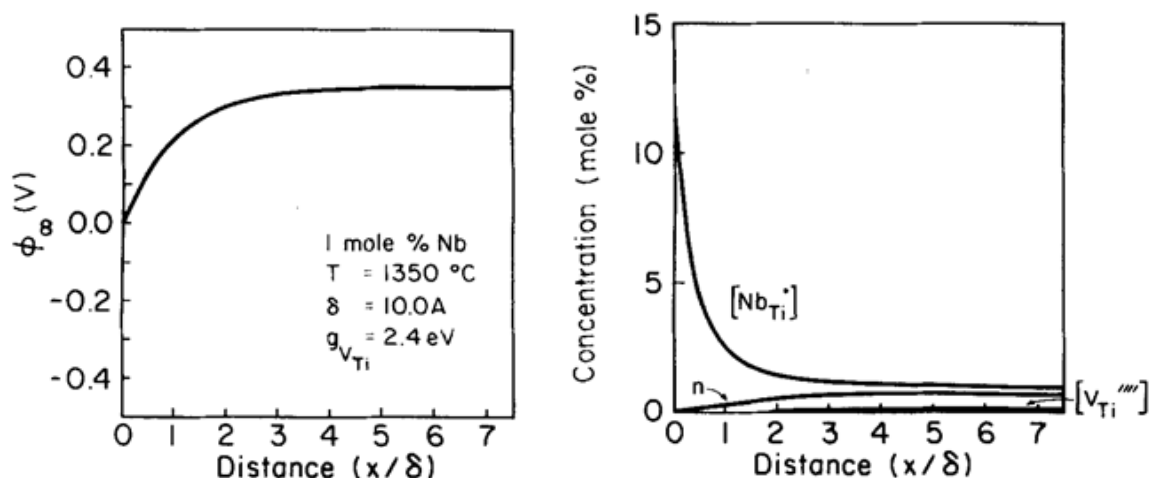


Figur 3.7: Diffusiviteten til proton (H^+) i Fe-dopa TiO₂, samt for triton (T^+) og molekylært tritium (T_2) i a, b og c-retning i TiO₂ [53, 54]. Henta frå [48].

3.2 Romladningslag og grenseflater i Nb-dopa TiO₂

Segregering av Nb i Nb-dopa TiO₂

Både teoretiske berekningar og eksperimentelle resultat viser at der vil vere ei segregering av Nb i Nb-dopa TiO₂ [55, 56]. Dei teoretiske berekningane gjort av Ikeda og Chiang påviste ein opphoping av Nb_{Ti}^\bullet i romladningslaga, samt ein uttømming av e^- og $v_{Ti}^{////}$, gitt i Figur 3.8 [55]. Tjuknaden på romladningslaga blei funne til å vere om lag 5 nm. Sheppard et al. [56] viste Nb-segregering mot prøveoverflata. Det var tydeleg høgare Nb-segregering ved lav pO_2 . Dette blei tolka til å ha opphav frå pO_2 -avhengigheita til likevekta for Nb-innføringa.

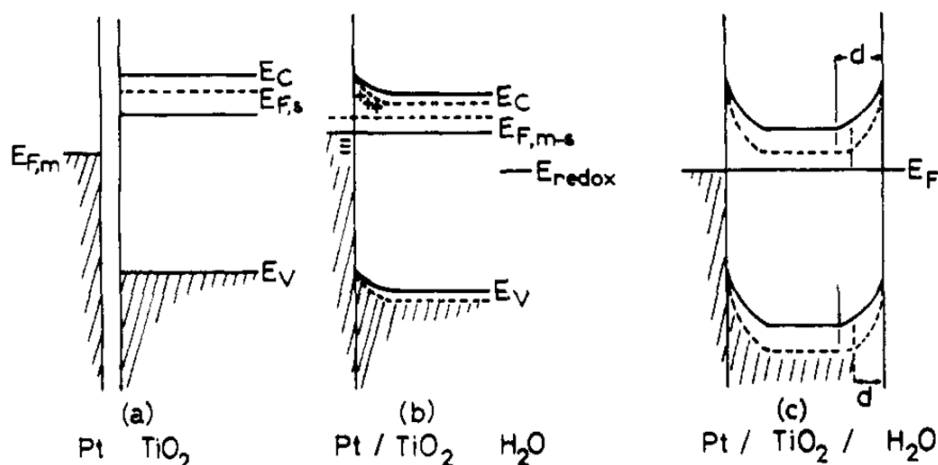


Figur 3.8: Beregna elektrostatisk potensial og defektdistribusjon i romladningslaga for 1 at% Nb-dopa TiO₂ [55].

Grenseflater mellom platina, Nb-dopa TiO₂ og vatn

Karakitsou og Verykios [57] har utført forsøk med splitting av vatn ved bruk av udopa og donordopa TiO₂ som fotokatalysator. Vidare forklarar dei oppnådde resultat frå endringar i eit elektronbanddiagram for udopa og donordopa TiO₂ i kontakt med Pt og vatn. Elektronbanddiagrammet, gitt i Figur 3.9, er danna på bakgrunn av verdier for ferminivåa til Pt og TiO₂ og redoks-potensialet til vatn. Heiltrekte linjer gir energinivåa ved udopa TiO₂, medan stripla linjer gir nivåa ved donordoping. (a) viser energinivåa for Pt og TiO₂ før kontakt, medan (b) viser nivåa etter kontakt, samt redoks-nivået til vatn. (c) viser nivåa etter kontakt mellom både Pt, TiO₂ og vatn. I diagrammet er det eit tydeleg romladningslag med bandbøying i TiO₂, både mot Pt og mot vatn, med ei uttømming av elektron. Ved donordoping blir energinivåa i TiO₂ senka, noko som gir ei høgare potensialbarriere i overflata og tynnare romladningslag. Karakitsou og Verykios tileignar observert høgare effektivitet ved donordoping til denne endringa i romladningslaget, då dette senkar rekombinasjonen av eksiterte elektron-hol-par.

Khoo og Chen [58] rapporterer om eit redoks-potensial for metylenblått 0,1 – 0,4 V lågare enn hydrogen (SHE), ved pH i området 4 – 11. Tilsetning av metylenblått i vatnet vil dermed kunne gi enda høgare potensialbarriere og tynnare romladningslag enn for vatn, gitt i Figur 3.9.



Figur 3.9: Elektronbanddiagram for (a) Pt og TiO_2 , før kontakt, (b) Pt i kontakt med TiO_2 , før kontakt med vatn, (c) Pt, TiO_2 og vatn etter kontakt. Stripla linjer viser energinivåa for donordopa TiO_2 [57].

3.3 Fotokatalyse

Fujishima og Honda [59] var dei første til å rapportere om elektrokjemisk dekomponering av vatn ved fotokatalyse. Effekten blei observert ved å kople saman ein TiO_2 -elektrode og ein Pt-elektrode. Ved bestråling av TiO_2 -elektroden med lys ($h\nu > E_g$) blei det observert gass evolusjon på begge elektrodar. Ved å sjå på straumretninga i krinsen blei det konkludert med at O_2 -gass blei frigitt på TiO_2 -elektroden og H_2 -gass på Pt-elektroden.

Den vidare rapporteringa kan delast i to hovudgrupper – fotokatalytisk splitting av H_2O til H_2 og O_2 og fotokatalytisk reinsing. Innanfor reinsing kan det igjen delast inn i sjølvreinsing, reinsing av luft og reinsing av vatn. Den første reinsande effekten blei rapportert av Frank og Bard i 1997 [60]. Dei viste ein klar effekt av TiO_2 -partiklar på nedbryting av cyanidion (CN^-). Det er i ettertid vist ein effekt av TiO_2 på nedbryting av ulike organiske molekyl. Ein oversikt over nokre av desse kan finnast i ref. [8].

Matsunaga et al. [9] var dei første som viste at TiO_2 har ein steriliserande effekt, ved forsøk utført med soppceller (*S. cerevisiae*). Soppcellene blei tilsett ein suspensjon av TiO_2 -partiklar og Pt-black og ved bestråling med UV-lys gjekk talet levedyktige soppceller ned. Dei viste også ein nedgang i levedyktige bakteriar (*E. coli*) i tilsvarende målingar.

3.3.1 Parametrar som påverkar den fotokatalytiske aktiviteten

Det er mange parametrar som påverkar den fotokatalytiske aktiviteten til TiO_2 , og det er gjort mange forsøk på å forbetre effektiviteten ved å endre desse.

Det er vist at både krystallstruktur og støkiometri spelar inn på dei fotokatalytiske eigenskapane. Nagai et al. [61] viser til dømes at tynnfilmar med eit stort oksygenunderskot har ein høgare fotokatalytisk aktivitet. Kva krystallstruktur som gir høgast effekt er vist å vere avhengig av om målet er fotokatalytisk splitting av vatn [57] eller om det er nedbryting av organiske molekyl, og då igjen kva molekyl det er snakk om [3].

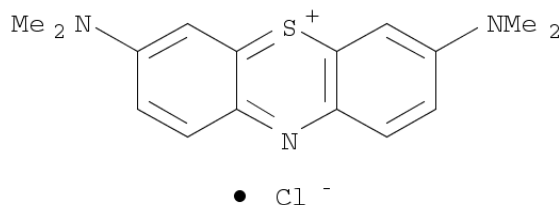
Song et al. [3] rapporterer om ein effekt av morfologien til tynnfilmar av anatas TiO_2 . Tynnfilmar beståande av nanorør og nanostavar viste ein høgare fotokatalytisk aktivitet enn tynnfilmar av nanopartiklar (P25).

Deponering av Pt-partiklar på overflata til TiO_2 har vist seg å forbetre effektiviteten til fotokatalysen [62, 63]. Dette er forklart ved at Pt har eit lågare ferminivå enn TiO_2 og dette fører til at dei eksiterte elektron kan gå frå valensbandet i halvleiaren til metallpartiklane. Dermed senkar Pt-partiklane rekombineringa av elektron-hol-par. Ei anna tilnærming som har vist seg å senke rekombineringa av elektron-hol-par er ved kopling av TiO_2 med ein annan halvleiar, til dømes ZnO [64].

Det er også vist at den fotokatalytiske aktiviteten blir endra ved innføring av ulike dopantar. Det er både gjort forsøk der dopanten er aliovalente anion, til dømes N^{3-} [65], og aliovalente kation, til dømes W^{6+} , Nb^{5+} og Zn^{2+} [57]. Trenczek-Zajac et al. [66] samanlikna den fotoelektrokjemisk effektivitet (IPCE) til keramiske prøver av TiO_2 dopa med opp til 10 at% Nb-doping og rapporterte ein maks effektivitet ved 1 at% Nb-doping. Dette var ved fotoelektrokjemisk splitting av vatn, men også ved fotokatalytisk nedbryting av metylenblått er det vist størst effekt ved 1 at% Nb-dopa TiO_2 [21].

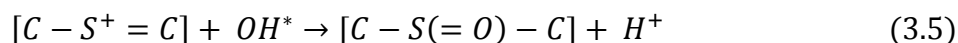
3.3.2 Avfarging av metylenblått

Som nemnd over er det gjort forsøk på nedbryting av mange ulike organiske molekyl, samt biologiske celler. Eit av desse organiske molekyla er metylenblått (MB) [3, 5, 67] som også er blitt brukt i dette arbeidet. Strukturformelen til MB er gitt i Figur 3.10.



Figur 3.10: Strukturformelen til metylenblått (MB). Henta frå ref. [3].

Houas et al. [5] legg fram ein detaljert reaksjonsveg for nedbryting av MB til CO_2 , SO_4^{2-} , NH_4^+ og NO_3^- . Dei viser at MB er adsorbert til overflata av TiO_2 , ved coulombinteraksjonar mellom den funksjonelle gruppa $\text{C} - \text{S}^+ = \text{C}$ og $\text{Ti} - \text{OH}$ eller $\text{Ti} - \text{O}^-$ på TiO_2 -overflata. Vidare tillegg dei første steg i nedbrytinga av MB til ein reaksjon mellom denne funksjonelle gruppa og eit OH-radikal:



Sidan MB i vatn gir ei blå løysing, med absorbans avhengig av konsentrasjonen, kan nedbrytinga av MB kvantifiserast ved å måle nedgangen i absorbans, her kalla avfarging. Dette blir ofte gjort ved bruk av eit UV-VIS fotospektrometer. Det er mange parameterar som varierer mellom ulike forsøk, noko som gjer det vanskeleg å samanlikne ulike resultat direkte. Til dømes varierer mengda av MB og TiO_2 [3, 67], som opplagt kan ha ein effekt på resultatet. TiO_2 er også til stades i ulike former, til dømes som partiklar suspendert i løysing [9] eller som tynne filmar [3, 67]. Andre ytre parameterar som er vist å ha ein effekt på den fotokatalytiske effekten er oksygeninnhald [60] og pH i MB-løysinga [67].

Val av UV-kjelde har også ein effekt på nedbrytinga av MB. Kuo og Ho [67] rapporterer om dobbel effektivitet ved bruk av sollys som UV-kjelde, samanlikna med kunstig UV-kjelde. Opphavet til den store forskjellen blir tillagt sol-assistert fotokatalyse, der MB adsorbert til TiO_2 -overflata blir eksitert og slik innfører ekstra elektron-hol-par i systemet, som igjen gir fleire OH-radikal og dermed ei auke i nedbrytinga.

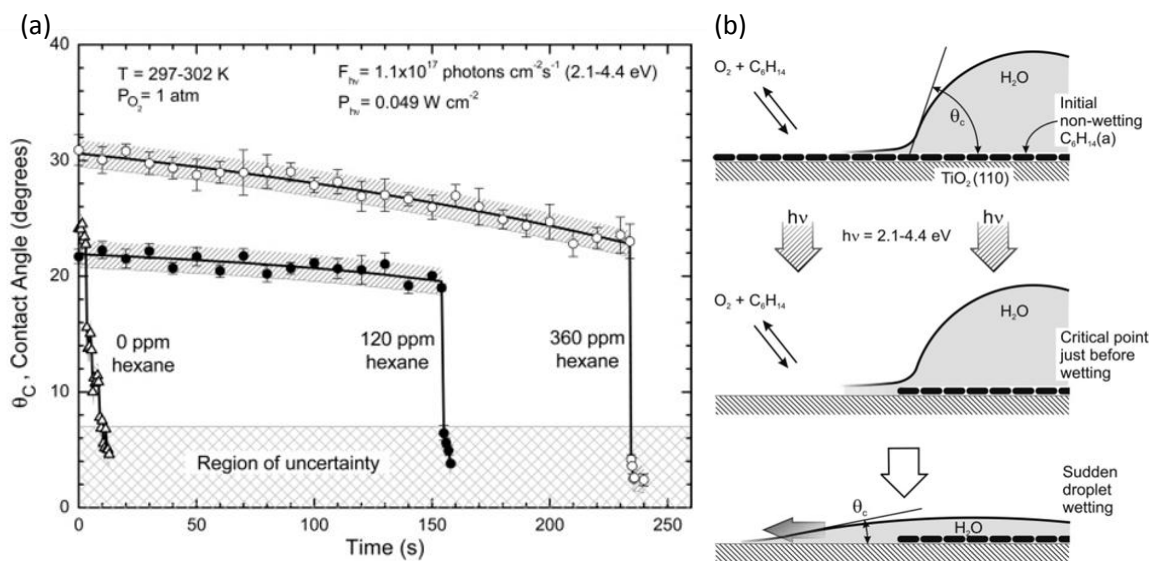
3.4 Fotoindusert hydrofilitet

Fukteeigenskapane til TiO_2 er vist å vere svært avhengig av UV-bestråling. Før UV-bestråling vil tileigna fotoindusert superhydrofilitet (FSH). Dei første til å rapportere om dette var Wang et al. [15]. Dei målte fukteeigenskapane til overflatene til ulike tynnfilar av TiO_2 , og kunne rapportere om ei stor endring i kontaktvinkel; frå $72^\circ \pm 1^\circ$ før UV-

bestråling til $0^\circ \pm 1^\circ$ etter bestråling. Denne effekten blei observert for både einkrystallar og polykrystallinske prøver av TiO_2 , med både rutil og anatase krystallstruktur.

Sjølv om fotoindusert superhydrofilitet (FSH) er eit velkjent fenomen for TiO_2 er det ikkje slått fast kva som fører til den store endringa i kontaktvinkel. Det vil her bli presentert to moglege modellar for dette.

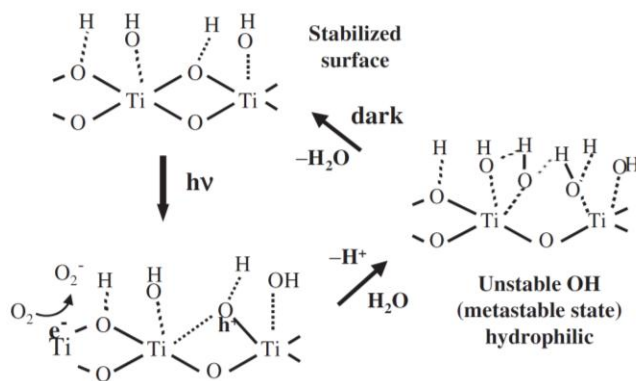
Modell (1) forklarar endringa ved at TiO_2 -overflata i utgangspunktet er dekt av organisk ureiningar, men at fotokatalytisk nedbryting av desse gjer overflata superhydrofil. Denne modellen beskriv dermed ei direkte kopling mellom FSH og fotokatalyse. Zubkov et al. [16] har gjort målingar av fukteeigenskapane til TiO_2 under 1 atm O_2 -gass med kontrollerte mengder hydrokarbon (heksan, C_6H_{14}) til stades. Ved bestråling av overflata med vassdråpe på, observerer dei ein plutselig overgang til superhydrofilitet, der kontaktvinkelen blir tilnærma 0° . Målt kontaktvinkel, samt ei skjematisk tyding av overgangen er gitt i Figur 3.11. Tida før denne overgangen er sterkt avhengig av mengd heksan til stades i atmosfæren. Før overgangen er der ein sakte nedgang i kontaktvinkel. Dette blir tileigna fordamping av vassdråpen. Det blir foreslått at den plutselige endringa finn stad i det alle adsorbert hydrokarbon på TiO_2 -overflata er brote ned. Denne modell blir også støtta av rapportar frå mellom anna Mills og Crow [18], samt frå White et al. [19].



Figur 3.11: (a) Observerte kontaktvinkelen, θ_c , ved kontinuerleg UV-bestråling av TiO_2 viser plutselige overgang til superhydrofil overflate. (b) Skjematisk tyding av endringa i hydrofilitet, som blir antatt å komme som følge av fotokatalytisk reinsing av overflata [16].

I modell (2) blir derimot endringa forklart ved at UV-bestråling fører til danning av ein metastabil fase, med ein høgare konsentrasjon av OH-grupper på overflata, og at desse OH-gruppene er opphavet til FSH [68]. Denne modellen er også støtta av Simonsen et al. [17].

Hashimoto et al. [14] foreslår ein mekanisme for danning av ei metastabil superhydrofil overflate ved UV-bestråling, vist i Figur 3.12, der fotogenererte elektronhol diffunderer til overflata og blir fanga. Dei fleste av desse vil reagere med adsorberte organiske molekyl eller med adsorbert vatn, og danne OH-radikal. Nokre av elektronhola vil derimot reagere med TiO_2 , bryte bindingar mellom Ti og O på gitterplass og danne nye bindingar mellom Ti og OH-grupper, ved reaksjon med vassmolekyl. Dette fører dermed til ein auke i konsentrasjonen av OH-grupper i overflata. Dei nye OH-gruppene er enkeltkoordinerte og blir antatt å ha lågare stabilitet enn dei opphavlege dobbeltkoordinerte OH-gruppene. Dette gir igjen ein høgare overflateenergi og høgare hydrofilitet. Over tid, i mørkret, vil overflata igjen gi frå seg vatn og gå tilbake til den opphavlege tilstanden.



Figur 3.12: Foreslått mekanisme for danning av metastabil superhydrofil overflate ved UV-bestråling [14].

Simonsen et al. [17] konkluderer vidare med at konsentrasjonen av OH-grupper på overflata ikkje berre har ein innverknad på FSH, men også på den fotokatalytiske aktiviteten. Dei knyter dermed ein direkte samanheng mellom dei to eigenskapane.

Sjølv om det er usemje om opphavet til fotoindusert superhydrofilitet er det i både modell 1 og 2 ei direkte kopling til hypotesen for dette arbeidet, noko som gjer FSH til ein interessant eigenskap å undersøke nærare.

4. EKSPERIMENTELT

4.1 Prøvepreparering

4.1.1 Faststoffreaksjonsmetoden

Keramiske prøver av 1 at% Nb-dopa TiO₂ blei syntetisert ved *faststoffreaksjonsmetoden*.

Støkiometriske mengder av TiO₂ (rutil, 99,8 %, Alpha Aesar, USA) og Nb₂O₅ (99,9 %, Sigma-Aldrich, USA) blei blanda ved kulemlølling (30 min, 175 rpm). Deretter blei pulveret tørka, pressa til tablettar og kalsinert ved 850 °C i 10 timar. Kulemlølling og kalsinering blei gjentatt to gongar.

Pulveret blei deretter tilsett binder, pressa til tablettar (25 mm i diameter) og sintra ved 1400°C, etter følgjande temperaturprogram:

$$RT \xrightarrow{150^{\circ}C/t} 500^{\circ}C \xrightarrow{200^{\circ}C/t} 1300^{\circ}C \xrightarrow{60^{\circ}C/t} 1400^{\circ}C \xrightarrow{6t} 1400^{\circ}C \xrightarrow{150^{\circ}C/t} RT \quad (4.1)$$

Ein oversikt over dei keramiske prøvene er gitt i Tabell 4.1. Prøve D, udopa TiO₂, er syntetisert ved forskingsgruppa på eit tidlegare tidspunkt. Den relative tettleiken til prøvene etter sintring er bestemt ved

$$\frac{\rho_{prøve}}{\rho_{rutil}} = \frac{m}{V \cdot 4,15 \text{ g/cm}^2} \quad (4.2)$$

der m og V er målt masse og volum og ρ_{rutil} er tettleiken til rutil TiO₂ [36].

Tabell 4.1: Oversikt over dei keramiske prøvene omtala i dette arbeidet.

Prøve	Samansetning	Nytta til	Relativ tettleik
Målprøve PLD	1 at% Nb-dopa TiO ₂	Målprøve PLD	99 %
A	1 at% Nb-dopa TiO ₂	Elektriske målingar	96 %
B	1 at% Nb-dopa TiO ₂	Strukturell karakterisering	99 %
C	1 at% Nb-dopa TiO ₂	Elektriske målingar	91 %
D	Udopa TiO ₂	Avfarging av metylenblått	97 %

4.1.2 Pulsert laserdeposisjon

Tynnfilmav av udopa og Nb-dopa TiO_2 blei danna ved *pulsert laserdeposisjon*, PLD. PLD blei nytta då dette er ein deponeringsmetode med stor fridom i forhold til å deponere på ulike substrat og med ulike tjuknadar av filmen. Val av parameterar blei gjort med bakgrunn i arbeid utført av Long et al. [69]. Det blei nytta eit PLD-system (SURFACE, Tyskland) utstyrt med ein KrF excimerlaser med 248 nm bølgjelengd (Coherent Inc., USA). Arbeidet blei utført av Agnieszka Gorzkowska-Sobas, Post. doc. ved UiO.

Deponeringa blei utført med målprøver av udopa og 1 at% Nb-dopa TiO_2 syntetisert ved faststoffreaksjonsmetoden. Laserstrålen hadde ein pulseenergi på 200 mJ og trefte målprøva med ein punktstørrelse på 2·4 mm. Før deponering blei trykket i prøvekammeret pumpa ned til $1,5 \cdot 10^{-9}$ atm. Ved deponering var det totale trykket av bakgrunnsgass om lag $1 \cdot 10^{-4}$ atm.

Prøve nr 1 og 2 blei deponert på polert Ti-folie, medan prøve nr 3 – 15 blei deponert på amorf silika. Prøve nr 16 blei deponert på ein einkrystall av silisium, Si (100). Prøve nr 1 – 3 blei deponert med substrattemperatur lik 500 °C, med rein O_2 som bakgrunnsgass. Prøve nr 4 – 16 blei deponert ved ulike vilkår, gitt av matrisa i Tabell 4.2, med substrattemperaturar på 500, 600 eller 700 °C og med rein Ar, rein O_2 eller 50:50 blanding av desse som bakgrunnsgass.

Tabell 4.2: Matrise for vilkår brukt ved deponering av tynnfilmprøver nr 4-16.

Målprøve	Substrat T	Bakgrunnsgass		
		Ar	Ar+ O_2	O_2
Udopa	500 °C	4	5	6 / 16
1at% Nb	500 °C	7	8	9
	600 °C	10	11	12
	700 °C	13	14	15

Prøve nr 4 og 7 blei varma til 600 °C (3 °C/min, 1 t ved 600 °C) i luft for krystallisering. For resultat oppnådd etter denne varmebehandlinga vil dette presiserast ved bruk av namngjevinga nr 4b og 7b.

4.1.3 Elektrodar

For elektrokjemiske 2-punktsmålingar på tablett blei platinaelektrodar måla på for å sikre god kontakt. Sirkulære elektrodar blei måla på sintra tablettar. Det blei måla på 4 lag med platinamåling (Platinum ink 6926, Metalor technologies, UK). Etter lag 1,2 og 4 blei målinga tørka ved 100 °C i 20 min. Mellom lag 3 og 4 blei det plassert ein platinanetting. Til slutt blei tablettten varma til 1200 °C.

For målingar med påsett DC spenning blei det nytta eit oppsett med 3 elektrodar. Ein ring av platinamåling, nært kanten av tablettten på eine sida, blei danna ved 3 lag måling samt ein ring av platinatråd. Tablettten blei varma til 1200 °C. For 4-punktsmålingar blei det nytta gullelektrodar i direkte kontakt med prøva.

Ei skisse av dei ulike elektrodeoppsetta er gitt i Figur 4.6.

4.2 Karakterisering

Det blei gjort omfattande karakterisering av dei ulike prøvene, med omsyn på struktur, samansetning, fotokatalytisk aktivitet, fukteeigenskapar og elektrisk leiingsevne. Dei ulike metodane vil bli presentert her.

4.2.1 Røntgendiffraksjon

Krystallstrukturen og fasereinleiken til dei ulike prøvene blei karakterisert ved *røntgendiffraksjon* (XRD). Det blei nytta eit Bruker D8 Discover diffraktometer, med monokromatisk Cu-K_{α1}-stråling og Bragg-Brentano geometri.

Resultata blei analysert og samanlikna med diffraksjonsmønster frå databasa til ICDD¹ i programmet EVA (Bruker AXS Inc., USA).

¹ ICDD – International Centre for Diffraction data

4.2.2 Ellipsometri

Tjuknaden til tynnfilmene blei modellert ved ellipsometri. Det blei nytta eit alpha-SE[®] ellipsometer (J.A. Woolam Co. Inc., USA).

Modelleringa blei utført ved bruk av programmet CompleteEASE, versjon 4.41, med ein cauchymodell for brytningsindeksen. Baksida av substratet blei dekt med tape for å betre signala.

4.2.3 Sveipelektronmikroskopi

Karakterisering av morfologi og kjemisk samansetning blei gjort ved *sveipelektronmikroskopi*, SEM. Det blei nytta ein FEG-SEM, Quanta 200F, (FEI Company, USA).

Mikroskopet har to detektorar for sekundærelektron; Everhart-Thornley detektor ETD ved høgvakuum (HV) og Large-field detektor LFD ved lågvakuum (LV). I tillegg har mikroskopet ein detektor for tilbakespreidde elektron, Solid-state detektor SSD, samt Energy-Dispersive detektor EDS for kartlegging av kjemisk samansetning. Vilkår nytta (Akslerasjonsspenning i kV, høg eller lågvakuum og detektor) vil bli oppgitt i figurteksten for kvart enkelt SEM-bilete.

Kornstørrelsar blei funne frå SEM-bilete ved lineær avskjeringsmetode [70].

4.2.4 Transmisjonselektronmikroskopi

For strukturell karakterisering av enkeltkorn og korngrenser blei materialet undersøkt ved *transmisjonselektronmikroskopi*, TEM. Dette arbeidet blei utført av Protima Singh, forsker ved UiO.

Det blei nytta eit JEOL 2010F mikroskop, med operasjonsspenning på 200 kV. Punkt-til-punkt oppløysinga til mikroskopet er 0,19 nm. Teknikkane som blei nytta var høg-oppløysings-transmisjonselektronmikroskopi (HRTEM), områdeavgrensa elektrondiffraksjon (SAED) og energifiltrert transmisjonselektronmikroskopi (EFTEM). I EFTEM blei det nytta ein 3-vindaugmetode.

4.2.5 Røntgenfotoelektron-spektroskopi

Røntgenfotoelektron-spektroskopi (XPS) blei utført for å finne bindingsenergiar mellom dei ulike elementa i prøva, noko som igjen kan brukast til å bestemme oksidasjonstrinna til kvar av desse. I tillegg gav XPS kvantitativ informasjon om den kjemiske samansetninga i overflatelaget på prøva. Karakteriseringa blei utført av Martin Fleissner Sunding, Phd-stipendiat ved UiO.

Analysen blei utført med Axis Ultra DLD røntgenfotoelektron-spektrometer (Kratos Analytical, UK), med ein monokromatisk Al K α røntgenkjelde. Elektron med låg energi blei nytta til ladningskompensering. Energiskalaen blei kalibrert basert på C1-toppen for tilfeldig karbon, med bindingsenergi (E_B) lik 284,8 eV. Tilpassing av kurva blei gjort ved bruk av programmet CasaXPS (Casa Software Ltd, UK) [71], med fjerning av ein Shirley-type bakgrunn og tilpassing med Voigtfunksjonar. Bindingsenergiar funne ved XPS blei samanlikna med verdiar frå NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database (NIST, USA) [72].

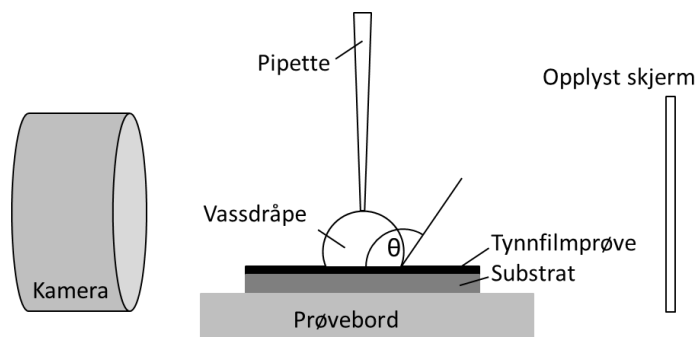
Det blei gjort XPS på tre ulike delar av prøve B: (1) Original overflate, (2) polert tverrsnitt og (3) polert tverrsnitt etter ny oppvarming til 1400 °C. Oppvarminga følgde sintringsprofilen brukt i materialsyntesen, sjå avsnitt 4.1.1.

4.2.6 Måling av kontaktvinkel

Fukteeigenskapane til ulike prøver blei karakterisert ved måling av kontaktvinklar mellom vatn og overflata til tynnfilmene. Målingane blei utført ved bruk av programmet DROPImage Standard (Finn Knut Hansen, UiO, Norge). Oppsettet er skissert i Figur 4.1.

Vatnet blei tilført dråpevis (1 μ L) gjennom ein pipette. Mellom kvar drope blei kontaktvinkelen målt, og eit gjennomsnitt av desse vil bli presentert som resultat. Deretter blei prøvene tørka og bestrålt med UV-lys i 3 min før målinga blei gjentatt. Det er ikkje oppgitt noko spekter for UV-kjelda som blei nytta i desse forsøka, men det er antatt å vere rimeleg definert rundt $\lambda = 365$ nm. Det blei gjort målingar på overflata til tynnfilmprøver nr 1 – 15.

Det var ikkje mogleg å bestemme låge kontaktvinklar nøyaktig med dette oppsettet. Vinklar funne til å ha verdiar lågare enn 15° vil bli oppgitt til $\theta \sim 15^\circ$.



Figur 4.1: Skisse av oppsett for måling av kontaktvinkel mellom faststoff og vatn.

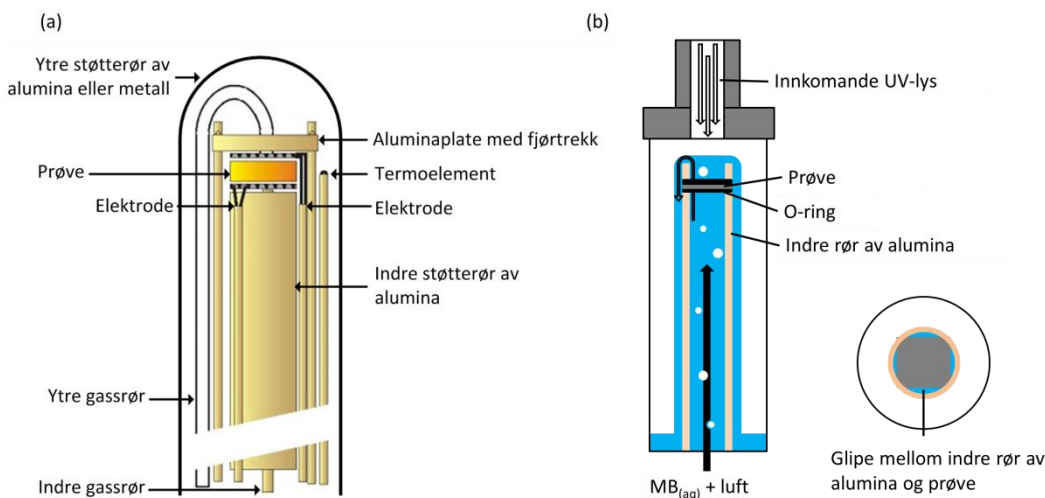
4.3 Apparatur

4.3.1 Målecelle

Elektrisk karakterisering av tablettar blei utført med bruk av ProbostatTM måleceller (NorECs AS, Norge). Desse målecellene gir høve til å måle over eit stort temperaturområde og under ulike atmosfærar. Målecella, skissert i Figur 4.2 (a), består av eit indre aluminarør som prøva blir montert fast på. Det er deretter totalt 4 elektrodar, som blir helde i kontakt med prøva ved fjærbelastning. Elektrodane kan vere kopla saman, slik at dei fungerer som 2, 3 eller 4 elektrodar. Cella inneheld to gassinngongar, som sørgjer for gassforsyning under og over prøva, kalla høvesvis indre og ytre gassinngong. Desse kan brukast til å sette opp eit kjemisk potensial over prøva, ved å ha ulike gassar eller trykk på dei ulike sidene, eller det kan nyttast for å forsikre like vilkår på begge sider av prøva. I tillegg er der to gassutgongar, som leiar den tilførte gassen ut på ein kontrollert måte. Cella er forsegla med eit ytre rør, vanlegvis kvartsrør, og ein O-ring av gummi. I dette arbeidet blei det både nytta eit ytre rør av kvarts og av metall. Temperaturen blei kontrollert ved bruk at eit S-type Pt/Rh termoelement og ein temperaturkontrollør.

Avfargingsmålingar blei utført med bruk av ein modifisert ProbostatTM målecelle, skissert i Figur 4.2 (b). Vatn med fargestoff blei pumpa inn gjennom indre gassutgong, og rann ut gjennom ytre gassutgong. Luft blei tilført gjennom indre gassinngong. Målingane blei utført med eit ope ytre rør av kvarts, for påkopling av UV-lampen. Dette blei igjen dekt med aluminiumsfolie for å hindre UV-lyset i å nå ut i rommet. Prøva blei montert på det indre røret ved fjærbelastning. Den blei plassert mellom to O-ringar av gummi, og

med 1 cm høgt aluminarør over. Prøva blei plassert slik at der var ein glipe mellom aluminarøret og prøva, der vatn med blåfarge kunne passere. Dette sikra sirkulasjon av vatn opp det indre røret, over heile prøva og ut i det ytre røret. Det blei ikkje nytta elektrodar i desse målingane.



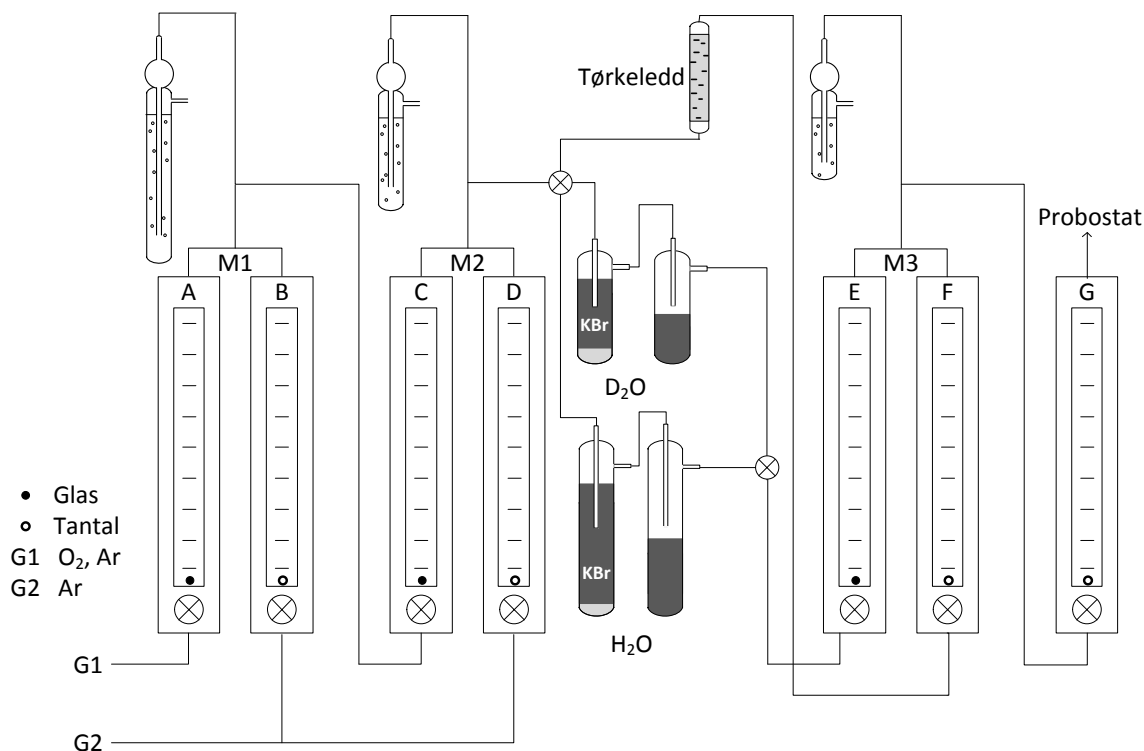
Figur 4.2: (a) Skisse av ProboStat målecelle, modifisert frå ref. [73]. (b) Skisse av oppsett brukt til avfargingsforsøk sett frå sida, samt prøveplassering sett ovanfrå.

4.3.2 Gassblandar

Atmosfæren i målecella blei kontrollert med gassblandar, illustrert i Figur 4.3. Gassblandaren bestod av 7 strømmingsmålarar, A-G. A-F er arrangert i par, noko som gav tre trinn av gassblanding, M1-M3. Eit overskot av kvar blanding bobla over ei kolonne av dibutylftalat (B1-B3) med minkande høgde. Dette sikra eit konstant overtrykk i systemet. Dei første to trinna gav høve til å blande gass 1 og gass 2, her O_2 og Ar, i ulike forhold, $-4 < \log(pO_2) < 0$.

Det tredje trinnet gav høve til å variere pH_2O og pD_2O , gjennom å sende gassblandinga gjennom fukteledd eller tørkeledd. I fukteleddet blei gassen bobla gjennom ei metta løysing av KBr i H_2O eller D_2O . Dette gav eit vassdamptrykk på 0,025 atm ved 30 °C, som svarar til 80 % av vassdamptrykket oppnådd ved bobling gjennom reint vatn. Denne reduksjonen senkar faren for kondensering av vatn i koparrøra på veg til prøva, og dermed gir det eit meir stabilt og kontrollerbart vassdamptrykk. I tørkeleddet blei gassen sendt gjennom kollone med P_2O_5 -pulver. På grunn av forventa gasslekkasje i oppsettet, vil vassdamptrykket til tørre gassblandingar vere estimert til $3 \cdot 10^{-5}$ atm [74].

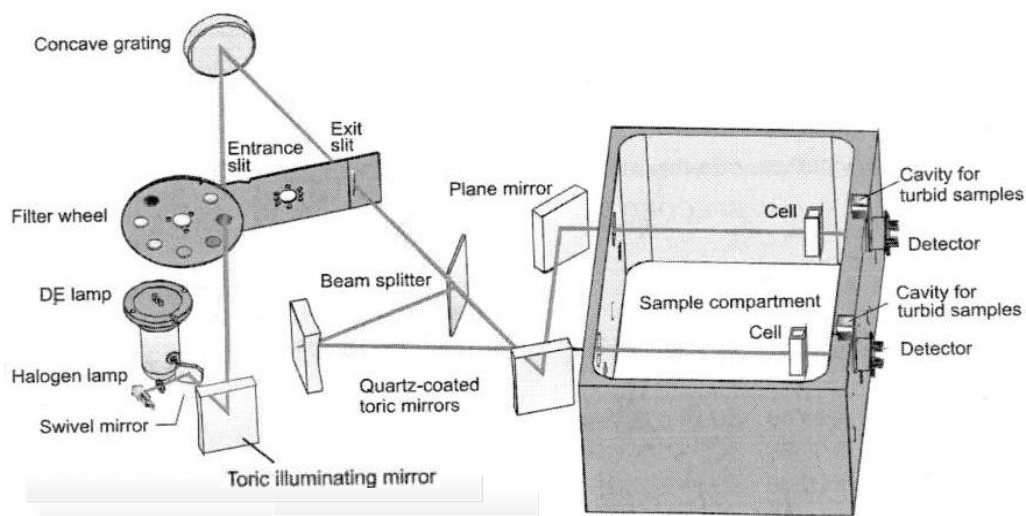
Vassdamptrykk mellom ytterpunktene for pH_2O kan oppnåast ved å blande ulike forhold av våt og tørr gass.



Figur 4.3: Illustrasjon av gassblandar brukt for å kontrollere atmosfæren ved elektriske målingar.

4.3.3 UV-VIS spektrofotometer

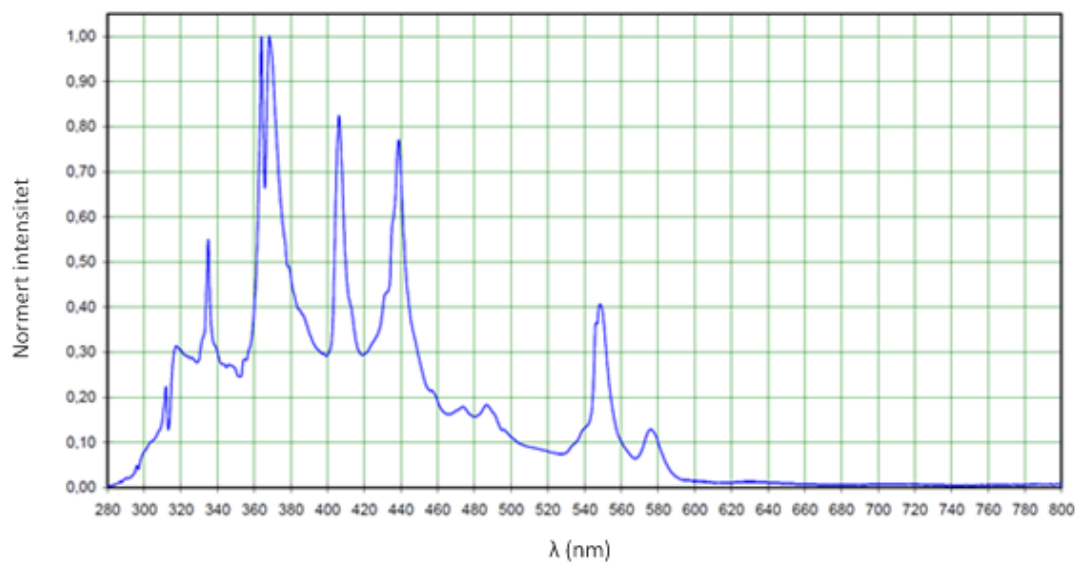
Avfarging av metylenblått i løysing blei karakterisert ved bruk av eit Specord[®] 200 plus spektrofotometer (Analytik Jena AG, Tyskland) med slangepumpe. Slangepumpa bestod av eit fleksibelt plastrør plassert i klem mellom ein ytre vegg og ein indre rotor. Ved rotasjon av rotoren blei veska i røret pressa framover, og slik pumpa gjennom systemet. Eit slikt oppsett gjer det mogleg å måle absorpsjon kontinuerleg over tid. Figur 4.4 viser ei skisse av oppbygginga til spektrofotometeret. Det går to strålar gjennom prøvekompartimentet, kalla dobbelstrålegeometri. Den eine strålen går gjennom prøva og blir delvis absorbert. Den andre strålen er for referanse, slik at intensiteten til innsendt stråle er kjent. I målingane gjort her gjekk løysinga gjennom eit eksternt sirkulasjonsoppsett, omtala under delkapittel 4.5. Det var ikkje plassert noko celle i referansestrålen.



Figur 4.4: Skisse av oppbygginga til Specord® 200 plus spektrofotometer. Henta frå ref. [75].

4.3.4 UV-lampe

Ved måling av fotokatalytisk nedbryting av metylenblått blei prøva bestrålt med HP-120 UV-lampe, versjon 1.0e (Dr. Gröbel UV-Elektronik GmbH, Tyskland). Spekteret til UV-lampen er vist i Figur 4.5.



Figur 4.5: Spekter til UV-lampe HP-120. Henta frå ref. [76].

Ved bruk av UV-340A UV light meter (Lutron electronic enterprise co., Taiwan) blei den arealspesifikke effekten av UV-lys på prøva funne til å vere 19 mW/cm^2 (ved $\lambda = 290 - 390 \text{ nm}$). Dette blei bestemt ved plassering av sensoren med same avstand frå UV-lampen som plasseringa av prøva. Frå spekteret i Figur 4.5 blei det vidare antatt ein arealspesifikk effekt på om lag 25 mW/cm^2 for $\lambda \leq 413 \text{ nm}$.

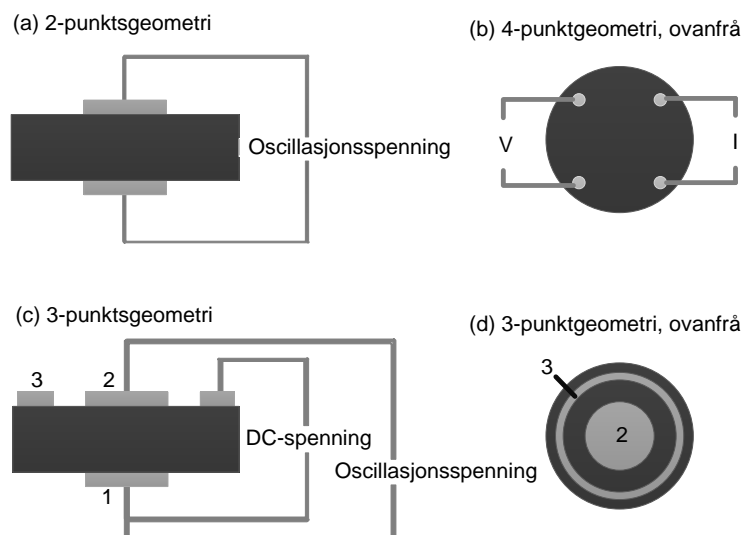
4.4 Leiingsevne målingar

Dei elektriske målingane blei utført ved 4-leiaroppsett i 2-, 3- og 4-punktsgeometri. Det vil gjennomgåande bli oppgitt konduktans eller resistans for alle målingar gjort ved 2- og 3-punktsgeometri. Resultata er ikkje korrigert med omsyn på porøsitet. Ved målingar gjort med 4-punkts van der Pauw-geometri [77], vil det bli oppgitt spesifikk leiingsevne.

For måling av temperatur- og atmosfæreavhengigheit blei det nytta 2-punktsgeometri, skissert i Figur 4.6 (a). Prøve A hadde ein tjuknad på $1,4 \text{ mm}$ og eit elektrodeareal lik $1,1 \text{ cm}^2$.

4-punkts van der Pauw geometri, skissert i Figur 4.6 (b) blei nytta for å eliminere bidrag frå dobbeltlag mot elektrodane. Desse målingane blei gjort på prøve C.

3-punktsgeometri blei implementert for å kunne sette prøva under eit usymmetrisk spenningsfelt. Skisse av oppsettet er gitt i Figur 4.6 (c) og (d). Prøva blei påsett DC-spenning mellom elektrode 1 og 3 ved bruk av ein, samtidig som det blei målt med oscillasjonsspenning mellom elektrode 1 og 2.



Figur 4.6: Skisse av dei ulike elektrodeoppsetta nytta for leiingsevne målingar.

Til dei elektriske målingane blei det nytta 3 ulike impedansspektrometer:

Solatron 1260: Dette instrumentet har ein operasjonsfrekvens mellom 10 μHz til 32 MHz. For måling av konduktans ved ein bestemt frekvens og oscillasjonsspenning blei det kopla til ein multiplekser.

HP4192A LF, Impedance Analyser, som har ein operasjonsfrekvens mellom 5 Hz – 13 MHz. Oscillasjonsspenninga kan varierast mellom 0 – 1,1V.

Novocontroll Alpha-AN, med ein operasjonsfrekvens mellom 3 μHz – 20 MHz. For måling av impedans ved påsett DC-spenning blei dette spektrometeret nytta, saman med ein potensiostat.

Oppnådde resultat frå impedansspektroskopi blei tilpassa ved programmet EQC, versjon 1.0. (B. A. Boukamp, University of Twente, Nederland) [78].

4.5 Avfarging av metylenblått

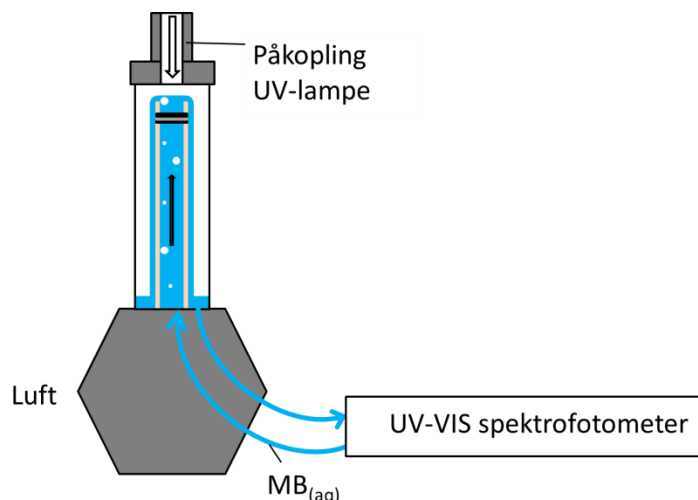
Den fotokatalytiske aktiviteten til ulike prøver av TiO_2 blei undersøkt ved avfargingsmålingar av metylenblått i løysing. Endring i konsentrasjonen av metylenblått, [MB], blei kvantifisert frå endring i målt absorbans, A , ved Beer-Lamberts lov [79]:

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon [\text{MB}] l \quad (4.3)$$

I_0 og I er intensiteten til strålen før og etter transmisjon gjennom løysinga. l er lengda strålen går gjennom løysinga og ϵ er molar absorpsjonskoeffisient, som er avhengig av bølglengda til strålinga.

Avfargingsmålingane blei utført ved sirkulasjon av ei løysing av MB i vatn gjennom systemet skissert i Figur 4.7, med UV-VIS fotospektrometer, UV-lampe og målecelle omtala i delkapittel 4.3. Alle rør var isolert med gummi for å hindre bakgrunnsstråling. Tilkoplinga for UV-lampe var kjølt med vasskjøling for å hindre oppvarming av systemet.

Det blei gjort målingar med ei løysing av MB ($\geq 95\%$, Sigma-Aldrich) i vatn, med ein startkonsentrasjon $[\text{MB}]_0 = 4 \cdot 10^{-5}$ M. 40 mL av løysinga blei tilført og pumpa kontinuerleg gjennom systemet, med ei hastigheit på 6 mL/min. Det blei tilført luft gjennom indre gassinngong i målecella, for å sikre god sirkulasjon av løysinga. Målingane blei utført med UV-lys av og på, med 30 min intervall.



Figur 4.7: Oppsett for avfargingsforsøk, med UV-VIS spektrofotometer og UV-lampe kopla på målecella.

Absorbansen blei målt ved 614 nm, samt ved 627 nm som referansemålingar. Desse bølgjelengdene blei valt då dei tilsvare lokale maksimum og minimum i absorpsjonsspekteret, vist i Figur 5.19.

4.5.1 Metode for kvantifisering av avfargingsmålingar

For å samanlikne den fotokatalytiske effekten til ulike prøver må resultata frå avfargingsmålingane kvantifiserast. Til dette er det behov for uttrykk for reaksjonskinetikken for nedbrytinga. Beskriving av denne vil følge tilnærminga gitt i ref. [80].

Nedbrytinga av metylenblått ved heterogen fotokatalyse kan beskrivast ved Langmuir-Hinshelwood mekanismen, der reaksjonshastigheita r_{LH} varierer med dekningsgraden, θ , av adsorbert MB:

$$r_{LH} = -\frac{d[MB]}{dt} = k_1\theta = k \frac{K[MB]}{1 + K[MB]} \quad (4.4)$$

k_1 er hastigheitskonstanten, K er likevektskonstanten for adsorpsjon av MB på overflata og $[MB]$ er konsentrasjonen av MB. Integrasjon gir

$$\ln \frac{[MB]_0}{[MB]} + K([MB]_0 - [MB]) = k_1 K t \quad (4.5)$$

der $[MB]_0$ er startkonsentrasjonen. Ved låge konsentrasjonar ($[MB] < 10^{-3}$ M, $KC \ll 1$) kan likning (4.5) forenklast til

$$\ln \frac{[MB]_0}{[MB]} = kt \quad (4.6)$$

der k er førsteordens hastigheitskonstant for reaksjonen. k kan dermed bestemmast direkte frå endring i $\ln[MB]$ over tid:

$$\ln[MB] = \ln[MB]_0 - kt \quad (4.7)$$

Uttrykk for det fotokatalytiske bidraget til hastigheitskonstanten

For å kunne skilje mellom den fotokatalytisk aktivitet til ulike prøver må det fotokatalytiske bidraget til hastigheitskonstanten bestemmast. Det blir tatt utgangspunkt i at ulike bidrag til endringa i $[MB]$ kan delast inn i 3 isolerte grupper: Fotokatalytisk nedbryting (FK), direkte nedbryting med UV-lys (UV) og endring på grunn av bakgrunnsbidrag (B). Bakgrunnsbidraget famnar mellom anna om adsorpsjon og desorpsjon av MB på overflater i målecella. Denne inndelinga er gjort for å bygge opp ein målemetodikk der ulike feilkjelder kan kvantifiserast. Vidare blir det antatt at alle bidraga har ein førsteordens kinetikk, og dermed hastigheitskonstantar gitt av likning (4.6). Den totale hastigheitskonstanten, k_{tot} , kan då uttrykkast ved:

$$k_{tot} = k_{UV} + k_{FK} + k_B \quad (4.8)$$

Bidraget av interesse er den for fotokatalytisk nedbryting, k_{FK} . For å skilje denne frå k_{tot} blei det utført ulike målingar. Dette vil omtalast nærare i delkapittel 5.3.

Utrekning av fotonutbytte

For å kunne samanlikne den fotokatalytiske effekten oppnådd i desse forsøka med effekt rapportert i litteratur blei det funne verdiar for fotonutbyttet, η . η blei funne på same framgangsmåte som rapportert i ref. [81]:

$$\eta = \frac{k[MB]_0 V}{JA}, \quad J = \frac{\phi \lambda}{N_A h c} \quad (4.9)$$

k er hastigheitskonstanten, $[MB]_0$ er startkonsentrasjonen ($5 \cdot 10^{-5}$ M) og $[MB]$ er konsentrasjonen etter tida t . V er volumet av fargeløysing (40 mL). N_A , h og c er høvesvis

Avogadros tall, Plancks konstant og lyshastigheita. ϕ er intensiteten av innsendte foton med $h\nu > E_g$ ($\sim 25 \text{ mW/cm}^2$) og λ er bøljelengda til desse. Frå spekteret til UV-lampen, gitt i Figur 4.5, blei det antatt at desse fotona har ei gjennomsnittleg bølglengd lik $\lambda \sim 360 \text{ nm}$.

I denne tilnærminga blir det antatt at eit absorbert foton gir eit elektron-hol-par, og at dette elektronholet kan oksidere eit MB-molekyl til MB^* . Vidare nedbryting av MB^* blir ikkje medrekna. Dette er ei vanleg tilnærming, gjort til dømes i ref. [81]. Dersom vidare nedbryting spelar ei rolle resulterer dette i at fotonutbyttet i realiteten er høgare enn det som er funne ved denne tilnærminga.

4.6 Feilkjelder og usikkerheit

Det er i dette arbeidet ikkje berekna usikkerheiter i samanheng med systematiske målefeil frå måleoppsetta. Desse kan framleis vere av betydning for oppnådde resultat. Ein gjennomgang av moglege feilkjelder vil bli gitt her.

Leiingsevne målingar

For leiingsevne målingane er det fleire moglege feilkjelder. Det vil mellom anna vere ein usikkerheit i reelle verdier for $p\text{O}_2$ og $p\text{H}_2\text{O}$. Den største usikkerheita i desse kjem av moglege lekkasjar i gassblandaren.

Ei anna feilkjelde er plassering av termoelementet i forhold til prøva, då dette kan gi avvik mellom reell og målt temperatur. For å minimere usikkerheita i leiingsevne målingane med opphav i dette var termoelementet plassert på same stad for alle målingar. Usikkerheita med omsyn på reell temperatur er antatt størst ved målingar i RT, då variasjonar i denne gav observerbare endringar i leiingsevna.

Porøsiteten til prøva vil kunne påverke målt konduktans i ei prøve, men den vil ikkje ha noko effekt på observerte trendar eller temperaturavhengigheiter. Vidare er konduktansen i dette arbeidet gitt av serielle korngrenser, og feilkjelda ligg her i talet på desse.

Den største usikkerheita i oppnådde verdier frå leiingsevne målingane blir likevel tileigna avvik frå likevekt i systemet, som for nokon målingar gjer at oppnådde resultat berre gir kvalitativ informasjon om materialet. Om målingane er gjort før eller etter oppnådd

likevekt for målt konduktans vil presiserast i dei ulike målingane. På grunn av fryst defektstruktur frå syntese, samt drift i denne over tid, er ikkje oppnådde absoluttverdiar reproduserbare, som vist for temperaturavhengigheita i Figur 5.10. Observerte trendar er likevel reproduserbare.

Tilpassing av impedansspekter blei utført etter korrigering for parasittisk kapasitans frå målecella, oppgitt til å vere 5 pF [82]. Verdiar funne ved tilpassing av impedansspekter, gitt i Vedlegg A, er oppgitt med prosentvis usikkerheit for enkeltparameterane gitt i EQC.

Avfargingsmålingar

Det er store usikkerheiter i oppnådde resultat frå forsøk med avfarging av metyleblått. Usikkerheita og moglege feilkjelder vil bli omtala i avsnitt 5.3.3, delkapittel 6.4, samt i Vedlegg B.

Kontaktvinkelmålingar

Eit opphav til feilkjelde i målt kontaktvinkel er vilkåra for oppbevaring av prøvene. For å minimere innverknad av oppbevaringa på observerte trendar blei alle prøvene oppbevart under tilnærma identiske vilkår.

Verdiar for kontaktvinklane vil bli oppgitt med usikkerheit gitt i DROPimage. Opphavet til usikkerheita blir hovudsakleg tileigna støv på overflata, samt forskjellar mellom høgre og venstre kontaktvinkel på grunn av små avvik frå vater. Usikkerheita i desse målingane er antatt neglisjerbare i forhold til observerte forskjellar i kontaktvinkelar før og etter UV-bestråling.

5. RESULTAT

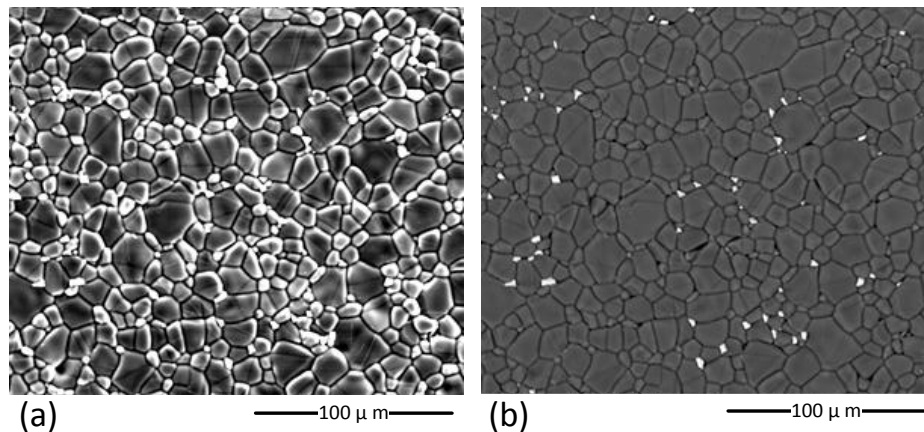
5.1 Strukturelle eigenskapar

5.1.1 Keramiske prøver

Ein oversikt over dei keramiske prøvene er gitt i Tabell 4.1. For å karakterisere struktur og elektriske eigenskapar parallelt blei det syntetisert fleire keramiske prøver under like vilkår, A, B og C. Prøve A blei karakterisert med omsyn på leiingsevne, medan prøve B blei karakterisert med omsyn på struktur. Det blei også gjort leiingsevnemålingar på prøve C. Det blir antatt at eigenskapane er like for desse prøvene, og at karakteristikk funne for ei av dei kan overførast til dei to andre. Prøve A – C hadde ein homogen mørkegrå farge, medan prøve D var kvit.

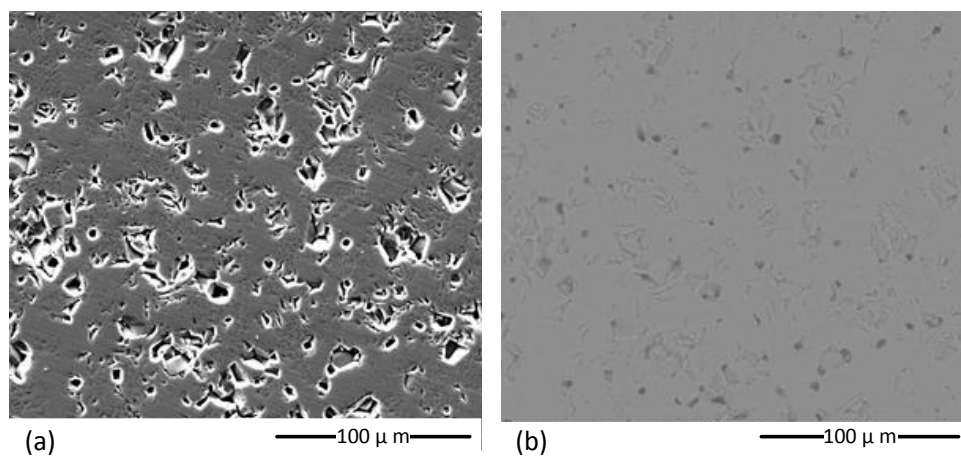
Morfologi

Morfologien til prøvene blei karakterisert ved SEM. I Figur 5.1 er det vist bilete av upolert overflate, prøve A. Bilete (b) viser tilsynelatande lik kjemiske samansetninga i prøva, med unntak av nokre små korn med synleg høgare intensitet. Ved EDS blei det bestemt at desse korna har eit høgare innhald av Nb enn prøva for øvrig. Frå bileta er det funne ein gjennomsnittleg kornstørrelse på 11 μm .



Figur 5.1: SEM-bilete av upolert overflate, prøve A (20 kV, LV, (a) LFD, (b) SSD).

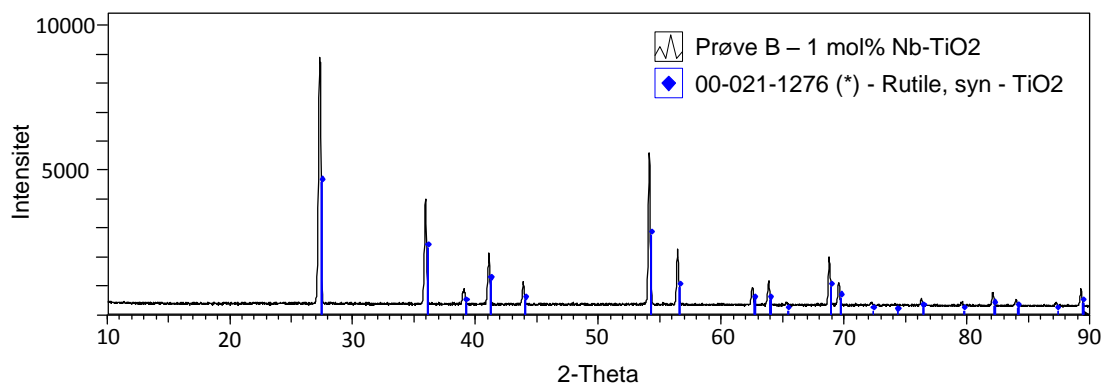
Alle dei keramiske prøvene har ein tettleik på over 95 %, og det blir difor antatt at dei har ein lukka porøsitet. Undersøking av eit polert tverrsnitt av prøve B viste ein tilnærma homogen porøsitet gjennom prøva. Det var ingen synlege sekundærfasar eller områder med anna kjemisk samansetning i tverrsnittet, vist i Figur 5.2. Dei Nb-rike korna observert på overflata er dermed ikkje til stades inne i prøva.



Figur 5.2: SEM-bilete av polert tverrsnitt, tablett B (20 kV, HV, (a) ETD, (b) SSD).

Krystallinske fasar

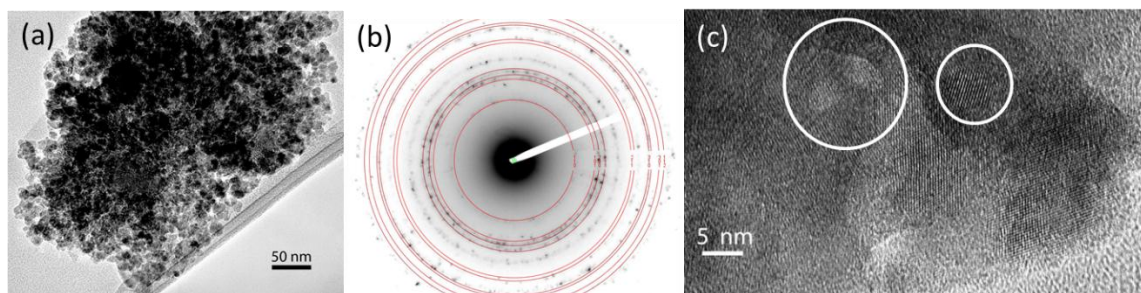
Frå XRD er det tydeleg at dei keramiske prøvene har rutil krystallstruktur, utan observerbare sekundærfasar. Figur 5.3. viser diffraktogrammet frå XRD på prøve B.



Figur 5.3: Diffraktogram, prøve B, frå XRD.

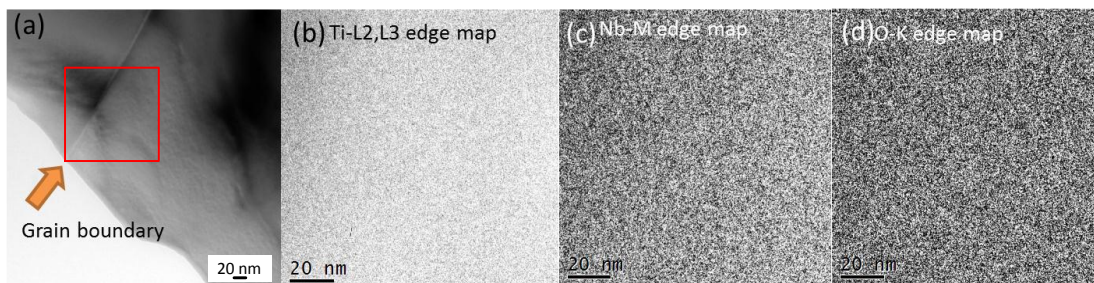
XRD ikkje kan avkrefte eventuelle små mengder av sekundærfasar i materialet. Difor blei det også utført karakterisert ved TEM.

Undersøking av pulver frå prøve B viste at prøva inneheld nanopartiklar av ei sekundærfase. Figur 5.4(a) viser ein samling av nanopartiklar med ein størrelse på 5 – 20 nm. Desse gir opphav til sirklar i diffraksjonsmønsteret oppnådd ved SAED, vist i Figur 5.4(b). Diffraksjonsmønsteret viser at desse nanopartiklane hovudsakleg er NbO₂, med refleksjonar markert i mønsteret. Figur 5.4(c) er eit HRTEM-bilete som viser nanopartiklar av NbO₂ i ein TiO₂-matrise.



Figur 5.4: Pulver frå prøve B karakterisert ved TEM. (a) viser ei samling av nanopartiklar. (b) SAED-diffraksjonsmønster med refleksar frå nanopartiklar av NbO₂ markert ved ringar. (c) HRTEM bilete, med merka områder med nanopartiklar i TiO₂-matrise.

Undersøking av ei korngrense i prøve B ved EFTEM, viser derimot at det ikkje er noko sekundærfase til stades i denne. Området som blei analysert er markert i Figur 5.5 (a). Gjennom området er det ei krongrense, synleggjort med pil. Figur 5.5 (b), (c) og (d) viser distribusjonen av signal med elektronenergitap tilsvarande ionisering av elektron i Ti (L2,L3-skalet), Nb (M-skalet) og O (K-skalet). Bileta viser tilnærma homogent signal for Nb, Ti og O over heile området. Det blei dermed ikkje observert noko skilnad i kjemisk samansetning mellom korngrensa og bulk. På bakgrunn av dette blir det antatt at dei keramiske prøvene ikkje har noko sekundærfase i korngrensene og at både bulk og korngrenser består av ei faststoffoppløysing av Nb i TiO₂. Sidan resultata er kvalitative kan derimot ikkje konsentrasjonen av dei ulike grunnstoffa bestemmast.



Figur 5.5: EFTEM-analyse av korngrænse i prøve B. (a) Bilete av det analyserte området, markert med firkant, med ei korngrænse markert med pil. (b, c, d) Distribusjonen av signal med elektronenergitap tilsvarende ionisering av elektron i Ti, Nb, og O.

Støkiometri

For å kvantifisere Nb-konsentrasjonen, $[Nb]$, i overflata og i bulk blei det gjort XPS på original overflate (1) og polert tverrsnitt (2) av prøve B. Nb-konsentrasjonen i det polerte tverrsnittet svarar til konsentrasjonen i bulk, då bidraget frå tverrgående korngrænser blir antatt neglisjerbart. Original overflate vil seie overflata slik den var etter prøvepreparering og sintring ved 1400 °C i luft. For å bestemme om det er ein opphoping av Nb mot overflata ved oppvarming blei det i tillegg gjort målingar på eit polert tverrsnitt (3) etter ny oppvarming til 1400 °C. Tabell 5.1 gir mengd Nb, Ti og O i dei ulike delane, samt mengd Ca frå ureining. Ved å anta ein strukturformel lik MO_2 , der M er Nb, Ti og Ca, blir $[Nb]$ funne ved $[Nb] = \frac{2(\%Nb)}{\%O}$.

Det er ein tydeleg forskjell mellom $[Nb]$ i dei tre ulike områda. Konsentrasjonen av Nb i bulk er funne til å vere om lag 1 at%, noko som samsvarar med tilsett Nb i syntesen. For original overflate er $[Nb]$ om lag 10 at% , medan den for polert og varma tverrsnitt er på heile 20 at%. Det er dermed ein tydeleg opphoping av Nb mot overflata. Ein slik opphoping er av Nb mot overflata er også rapportert tidlegare [56].

Tabell 5.1: Mengd (%) av Nb, Ti, O og Ca funne ved tilpassing av spekter oppnådd ved XPS. $[Nb]$ i dei ulike delane er funne ved $[Nb] = \frac{2(\%Nb)}{\%O}$.

XPS prøve B	%Nb 3d	%Ti 2p	%O 1s	%Ca 2p	$[Nb]$ (at%)
1) Original overflate	5	20	74	2	10
2) Polert tverrsnitt	0,3	21	75	3	1
3) Polert og varma tverrsnitt	8	13	76	2	20

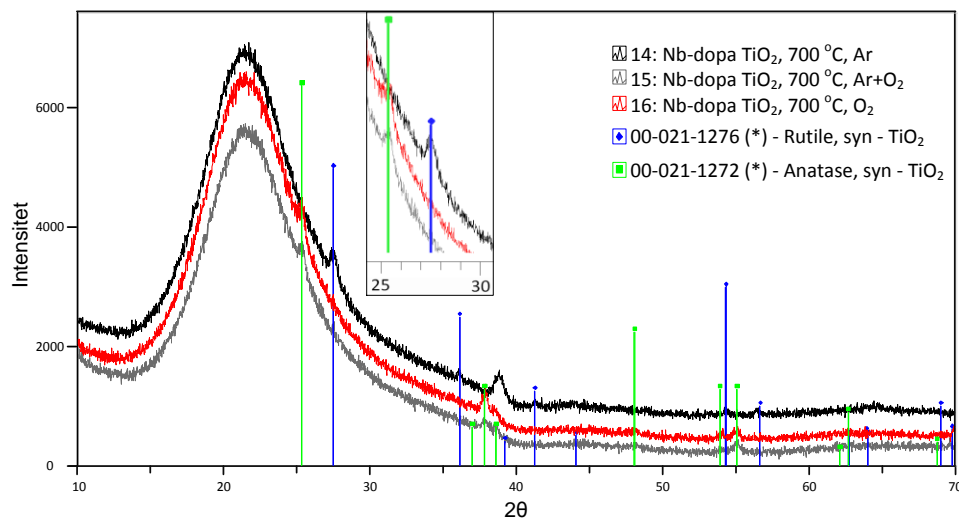
Vidare gav XPS bindingsenergiar, E_b , for Nb-O og Ti-O. Ved samanlikning med verdiar frå database [72] gir dette oksidasjonstilstanden til dei ulike grunnstoffa. E_b for Ti-O (Ti 2p_{3/2}) er her funne til å vere mellom 458,3 – 458,5 eV. Desse samsvarar med rapporterte verdiar for Ti⁴⁺ i TiO₂. E_b for Nb-O (Nb 3d_{5/2}) er her funne til å vere 207 eV. Denne verdien kan stemme med både Nb⁴⁺ og Nb⁵⁺. Innføring av Nb gir ein klar auke i elektronkonsentrasjonen, som resulterer i ein overgang frå eit kvitt til mørkegrått materiale. Dette betyr at Nb må vere til stades som Nb⁵⁺. Det blei ikkje observert noko splitting av signaltoppene for Nb i XPS, som betyr at berre ein av oksidasjonstilstandane er observert. Mengd Nb⁴⁺ er dermed for liten til å bli observert ved XPS.

5.1.2 Tynnfilmar

Det blei deponert ei rekke tynnfilmar ved PLD, namngitt prøve nr 1 - 16. Dei strukturelle eigenskapane er undersøkt ved SEM, XRD og ellipsometri.

Krystallstruktur

Krystallstrukturen til dei ulike tynnfilmene er funne ved XRD analyse og ei oversikt over resultata er gitt i Tabell 5.2. Tynnfilmar deponert med høgare substrattemperaturar har ein høgare grad av krystallinitet. I tillegg påverkar bakgrunnsgassen fasa til det deponerte materialet. Figur 5.6 viser resultat frå måling på prøve nr 13, 14 og 15, der einaste variabelen er bakgrunnsgassen ved deponering. Prøve nr 13, deponert i Ar, har rutil struktur, medan prøve nr 14 og 15, deponert i høvesvis Ar+O₂ og O₂, har ein anatas struktur. Den amorfe toppen ved 22° blir tillagt substratet av amorf silika, då den ikkje er observert ved XRD av prøver deponert på Ti-folie og silisium. Effekten av T og pO₂ observert her stemmer med tidlegare rapporterte resultat [69] som viser at anatas blir stabilisert ved oksiderande vilkår.



Figur 5.6: XRD av tynnfilmprøver nr 13, 14 og 15. Utsnitt viser området mellom 25-30°.

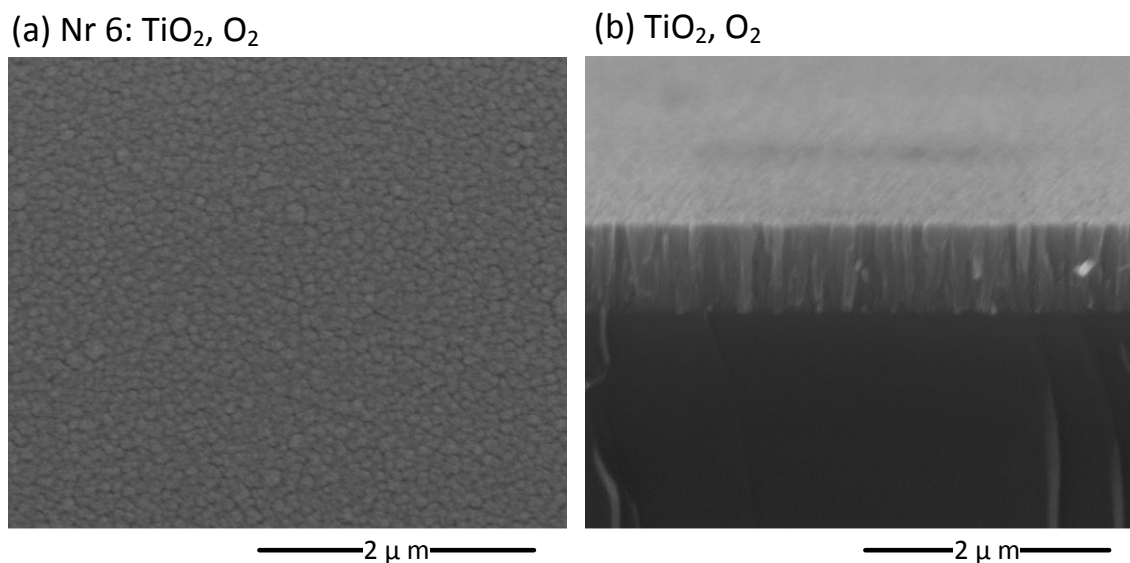
Morfologi

Tjuknaden til dei ulike tynnfilmprøvene blei modellert ved ellipsometri, med verdier gitt i Tabell 5.2. Tjuknaden varierer frå 250 – 590 nm. Det er ein tydeleg effekt av substrattemperatur ved deponering, der auka T gir tynnare filmar. Vidare ser det ut til å vere ein trend med omsyn på bakgrunnsgass ved deponering, der høgare pO₂ gir tjukkare filmar.

Tabell 5.2: Oversikt over krystallstruktur og tjuknad for tynnfilmar av Nb-dopa og udopa TiO₂, funne ved XRD og ellipsometri. I tillegg er vilkår ved PLD-deponering oppgitt.

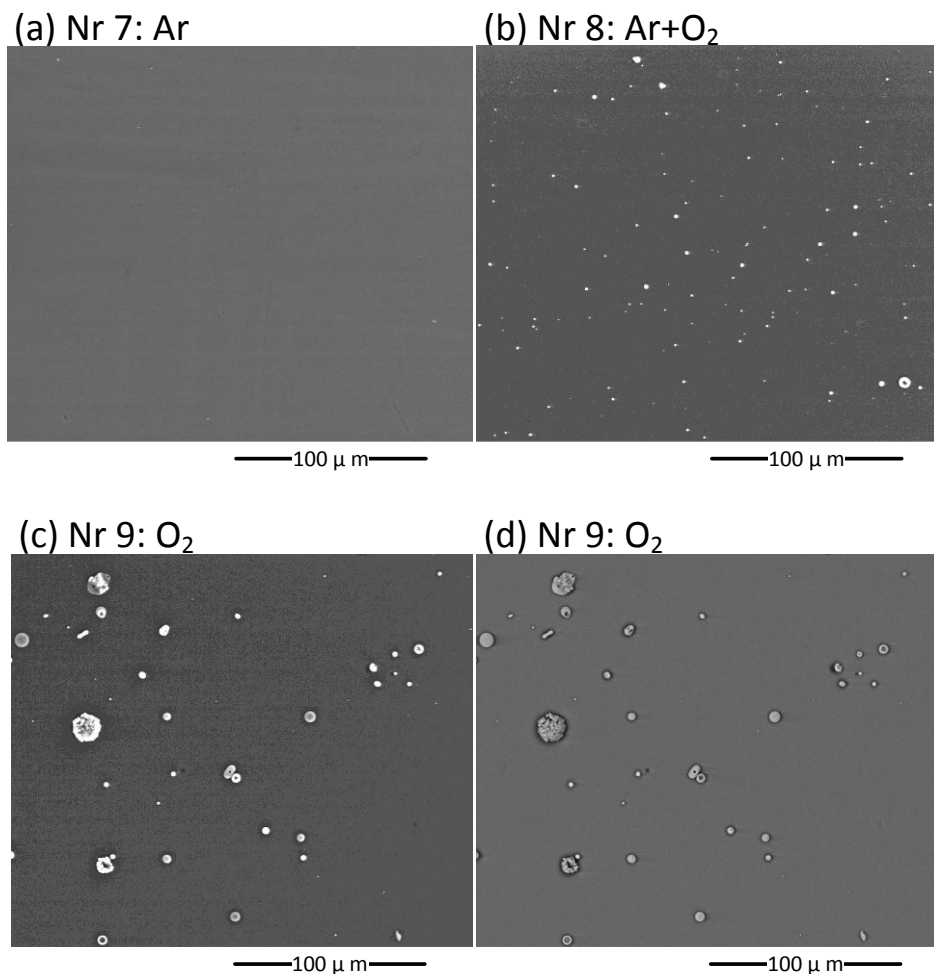
Prøve nr	Deponeringsvilkår PLD				Krystallstruktur	Tjuknad (nm)
	Målprøve	T (°C)	Atm	Substrat	XRD	Ellipsometri
1	TiO ₂	500	O ₂	Ti-folie	Amorf	
2	Nb-TiO ₂			Amorf silika		
3	Nb-TiO ₂					
4	TiO ₂	500	Ar	Amorf silika	Amorf	290
5			Ar+O ₂			470
6			O ₂			590
7	Nb-TiO ₂	500	Ar	Amorf silika	Rutil	309
8			Ar+O ₂		Amorf	515
9			O ₂		Amorf	585
10	Nb-TiO ₂	600	Ar	Amorf silika	Rutil	235
11			Ar+O ₂		Anatas	324
12			O ₂		Anatas	490
13	Nb-TiO ₂	700	Ar	Amorf silika	Rutil	250
14			Ar+O ₂		Anatas	292
15			O ₂		Anatas	356
4b	Nr 4 og 7 etter oppvarming til 600 °C i luft				Rutil	
7b					Rutil	
16	TiO ₂	500	O ₂	Si	Amorf	

Karakterisering ved SEM viste at alle tynnfilmprøvene har tilnærma lik mikrostruktur. Figur 5.7 (a) viser eit bilete av overflata til prøve nr 6, der denne strukturen er synleg. Frå bilete er det funne ein kornstørrelse på om lag 100 nm. Figur 5.7 (b) viser tverrsnittet til prøve nr 16, deponert på Si med same vilkår for deponering som prøve nr 6. Frå dette biletet ser det ut til at tynnfilmen består av avlange korn og at størrelsen på desse korna samsvarar med den observerte mikrostrukturen i overflata. Mikrostrukturen er typisk for kolumnar type vekst.



Figur 5.7: SEM-bilete av (a) overflata til prøve nr 6 (20 kV, LV, LFD) og (b) tverrsnittet til prøve nr 16 (15 kV, HV, ETD).

I tillegg til kolumnar type vekst, vist over, blei det funne ekstra partiklar på overflata til prøve nr 7 – 15, Nb-dopa TiO_2 . Det er ein tydeleg auke i partiklar ved auke i pO_2 i bakgrunnsgass ved deponering, vist i Figur 5.8 (a) – (c). Auken gjeld både i talet partiklar og størrelsen på kvar enkelt av desse. Vidare er det ein synleg nedgang i partiklar på overflata ved auke i substrattemperatur. Figur 5.8 (d) viser eit bilete av prøve nr 9 tatt med SSD-detektor. I dette biletet er det noko høgare intensitet for partiklane enn for resten av prøva, noko som kan tyde på at partiklane har eit høgare innhald av Nb.



Figur 5.8: SEM-bilete av tynnfilmprøver deponert med ulike bakgrunnsgassar: (a) nr 7: Ar, (b) nr 8: Ar+O₂ og (c) nr 9: O₂ (18,7 kV, LV, LFD). (d) Bilete av prøve nr 9 (SSD).

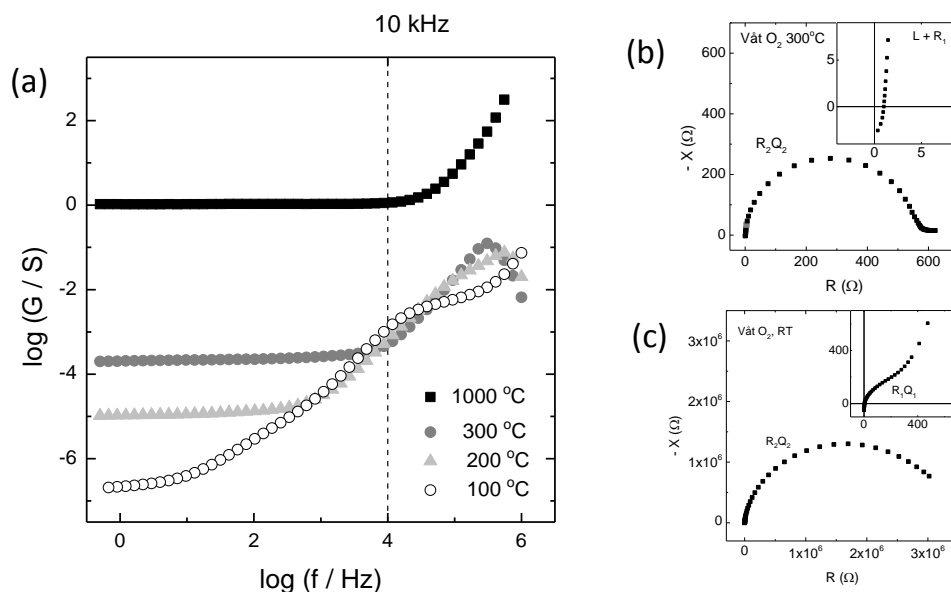
5.2 Leiingsevne målingar

I dette kapittelet vil resultat frå leiingsevne målingar gjort på keramiske prøver av Nb-dopa TiO₂ presenterast. Det vil gjennomgåande bli oppgitt konduktans eller resistans for alle målingar gjort ved 2- og 3-punktselektrodar. Ved målingar gjort med 4-punkts van der Pauw geometri vil det bli oppgitt spesifikk leiingsevne. Dersom ikkje anna er oppgitt er målingane utført på prøve A, med 2-punktselektrodar og ein oscillasjonsfrekvens på 10 kHz.

5.2.1 Impedansspektroskopi

Figur 5.9 (a) viser avhengigheita mellom konduktans, G , og oscillasjonsfrekvens, f , i våt O_2 ved ulike temperaturar funne ved impedansspektroskopi (IS). Frå Figur 5.9 er det tydeleg at målepunkta med ein frekvens på 10 kHz ligg i ulike regimer ved ulike i temperaturar. Dett betyr at konduktansen har ulike bidrag ved ulike temperaturar og må tolkast i kombinasjon med resultat oppnådd ved IS.

Figur 5.9 (b) og (c) viser impedansspekter oppnådd ved 300 °C og ved romtemperatur, RT, i våt O_2 . Ved $T \geq 200$ °C blei det berre observert ein halvsirkel. Resultata blei tilpassa med (R_2Q_2) ved 1000 °C, $L[R_1(R_2Q_2)]$ ved 300 °C og $R_1(R_2Q_2)$ ved 200 °C. Ved $T < 200$ °C blei det observert to halvsiklar og tilpassinga blei gjort med $(R_1Q_1)(R_2Q_2)$. Oppnådde verdiar er gitt i Vedlegg A.



Figur 5.9: (a) $\log(G)$ mot $\log(f)$ ved ulike temperaturar i våt O_2 . (b) og (c) impedansspekter ved 300 °C og RT i våt O_2 , representer i Nyquistdiagram.

Tilpassing av impedansspekter ved RT i tørr O_2 og 1V oscillasjonsspenning gav verdiane: $R_1 \sim 650 \Omega$, $R_2 \sim 10^7 \Omega$, $C_1 \sim 3 \cdot 10^{-8} F$ og $C_2 \sim 4 \cdot 10^{-7} F$. R_1Q_1 og R_2Q_2 har relativt lik kapasitans, men på grunn av ein stor forskjell i resistans, der $R_1 \ll R_2$, har halvsirklane stor skilnad i karakteristisk frekvens, ω_0 , gitt av likning (2.29). Den store forskjellen i resistans er difor årsaka til at bidraga kan separerast ved IS.

Den teoretiske bulkkapasitansen, C_{bulk} , til Nb-dopa TiO_2 kan finnast frå likning (2.25), med $\epsilon_r \sim 90$ [38], A lik elektrodearealet og d lik prøvetjuknaden. Dette gir $C_{bulk} \sim 6 \cdot 10^{-11}$ F. Ved samanlikning av C_1 , C_2 og C_{bulk} er det tydeleg at verken bidrag $R_1 Q_1$ eller $R_2 Q_2$ har opphav i bulk, då det er fleire størrelsesordenar forskjell mellom kapasitansane.

Ved å anta ein resistivitet i bulk, ρ_{bulk} , lik resistiviteten i einkrystallar av 0,95 at% Nb-dopa TiO_2 rapportert av Ivukina og Panova [49], kan forventta resistansbidrag for bulk bereknast til å vere om lag $0,04 \Omega$, ved RT i O_2 . Begge dei to resistansbidraga R_1 og R_2 er mykje større enn forventta bulkbidrag, som dermed er neglisjerbart.

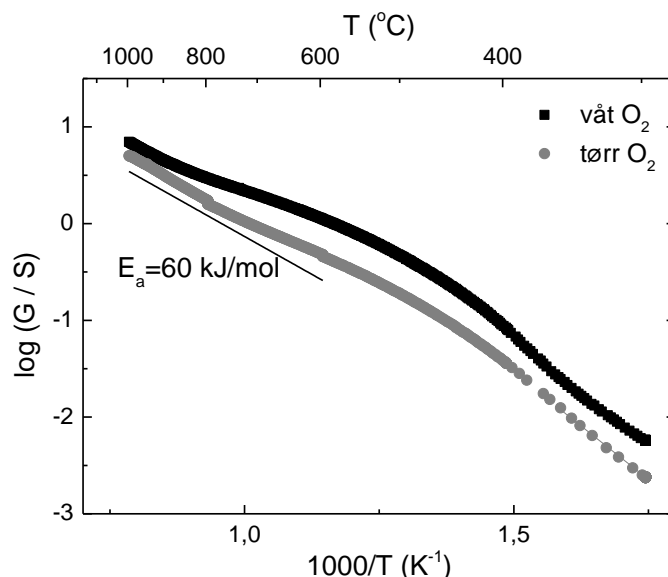
Dei to bidraga observert ved impedansspektroskopi vil inntil vidare omtalast som $R_1 Q_1$ og $R_2 Q_2$.

5.2.2 Temperaturavhengigheit

For å finne aktiveringsenergiar for leiingsevna blei det utført leiingsevne målingar ved temperaturar mellom 1000°C og RT.

Figur 5.10 viser målingar av konduktans, G , ved $1000 - 300^\circ\text{C}$ med ei temperatursenking på 12°C/t . Desse målingane er utført i våt og tørr O_2 . Ved lineær tilpassing ved $1000 - 700^\circ\text{C}$ blei det funne ein tilnærma aktiveringsenergi, E_a , lik 60 kJ/mol .

Prøva har ein høg konduktans, $G = 10 \text{ S}$ ved 1000°C . Dette svarar til ein spesifikk leiingsevne på om lag 70 S/cm , noko som er mykje høgare enn leiingsevna rapportert for udopa TiO_2 [32]. Den høge konduktansen blir tileigna elektronleiing.

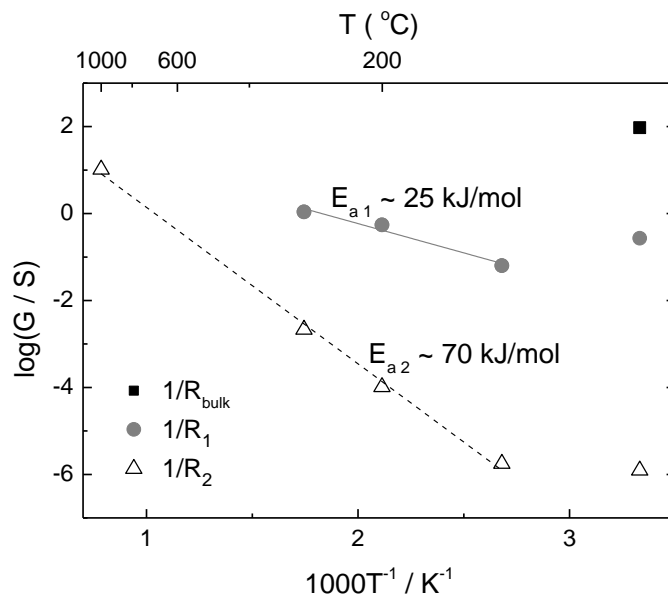


Figur 5.10: Endring i G ved endring frå 1000 °C til 300 °C, med 12 °C/t, i våt og tørr O_2 .

Ved IS er det vist at konduktansen har to signifikante resistansbidrag, R_1 og R_2 . Temperaturavhengigheita til kvar av desse vil kunne gi informasjon om prosessane i dei korresponderande strukturelle delane av materialet. Ved IS er det funne verdiar for dei to resistansbidraga ved ulike temperaturar, gitt i Figur 5.11. Verdiar for tilhøyrande kapasitansar er gitt i Vedlegg A. Målingane blei utført i våt O_2 , etter oppnådd likevekt for G . For samanlikning er forventa resistansbidrag frå bulk, R_{bulk} , inkludert i figuren, basert på ref. [49]. Dette resistansbidraget er omtala i avsnitt 5.2.1. E_a er funne ved lineær tilpassing av verdiar ved 1000 – 100 °C.

Oppnådde verdiar for resistansbidraget R_2 svarar til oppnådde verdiar for konduktans i Figur 5.10. Frå dette er det tydeleg at R_2 er det dominerande resistansbidraget i materialet. På bakgrunn av dette er det heller ikkje uventa at aktiveringsenergiar funne for R_2 og G er tilnærma like, med $E_{a2} \sim 70$ kJ/mol. Aktiveringsenergien funne for R_1 er derimot lågare, $E_{a1} \sim 25$ kJ/mol.

Ved $T < 100$ °C er det ein nedgang i R_1 , samt lågare R_2 enn venta frå ekstrapolering av avhengigheit frå høgare T . Ved desse temperaturane må det difor vere ein auke i elektronisk leiingsevne, eller eit anna leiingsevnebidrag. Sidan målingane er gjort i våt atmosfære kan auken kome frå hydratisering av materialet.



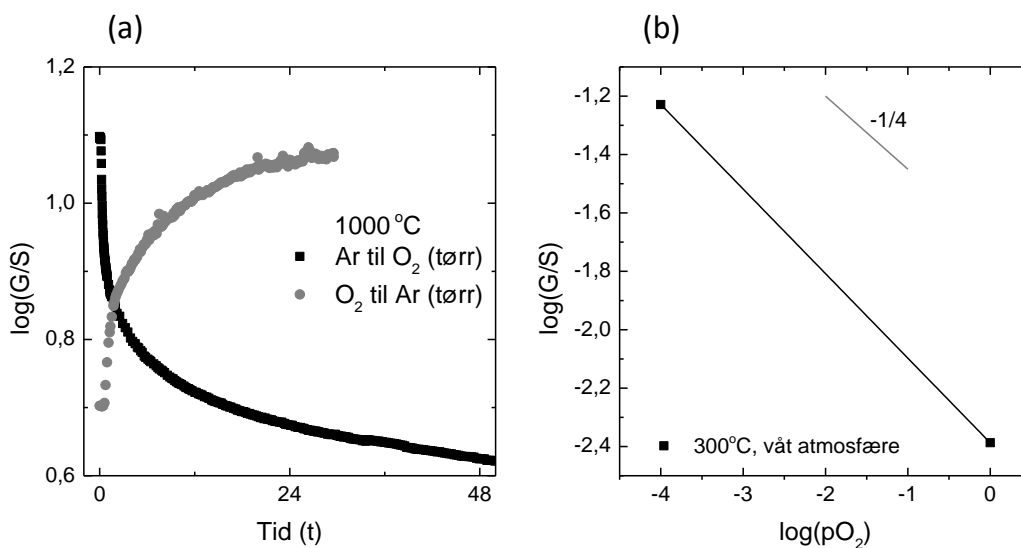
Figur 5.11: $1/R_1$ og $1/R_2$ funne ved IS ved ulike temperaturar i våt O_2 . $1/R_{bulk}$ er basert på ref. [49].

5.2.3 Atmosfæreavhengigheit

For å kunne beskrive defektstrukturen til materialet blei det gjort leiingsevnemålingar i ulike atmosfærar. Sidan systemet har svært treige likevekter blei det valt å berre gjere måling ved ytterpunkta til vilkåra av interesse, ved tørr og våt Ar og tørr og våt O_2 .

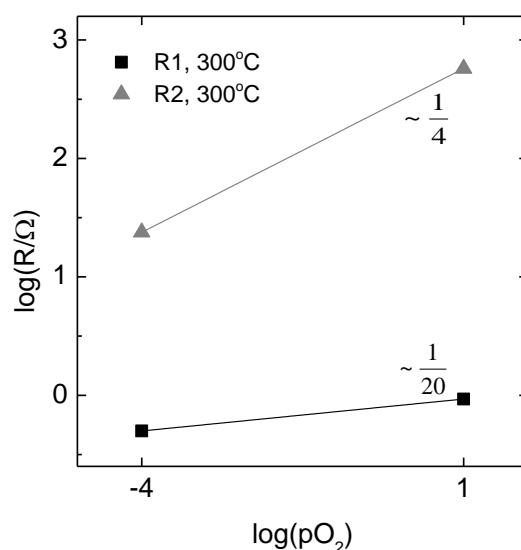
Effekt av pO_2

Isoterme målingar viser ein tydeleg effekt av pO_2 på målt konduktans, der ein auke i pO_2 gir ein nedgang i G . Skifte frå Ar til O_2 , samt frå O_2 til Ar, ved 1000 °C er vist i Figur 5.12(a). Basert på likevektsmålingar ved 300 °C har konduktansen ein tilsynelatande pO_2 -avhengigheit på $G \propto pO_2^{-1/4}$, som vist i Figur 5.12(b). Denne avhengigheita kan finnast igjen i Brouwerdiagrammet, Figur 2.2, i området med niob på titanplass, Nb_{Ti}^\bullet , og titanvakansar, $v_{Ti}^{////}$, som dominerande defektar.



Figur 5.12: (a) $\log(G)$ ved endring i pO_2 ved 1000 °C i tørr atmosfære. Gasskiftet er utført ved $t = 0$. (b) Likevektsmålingar i Ar og O₂ ved 300 °C i våt atmosfære.

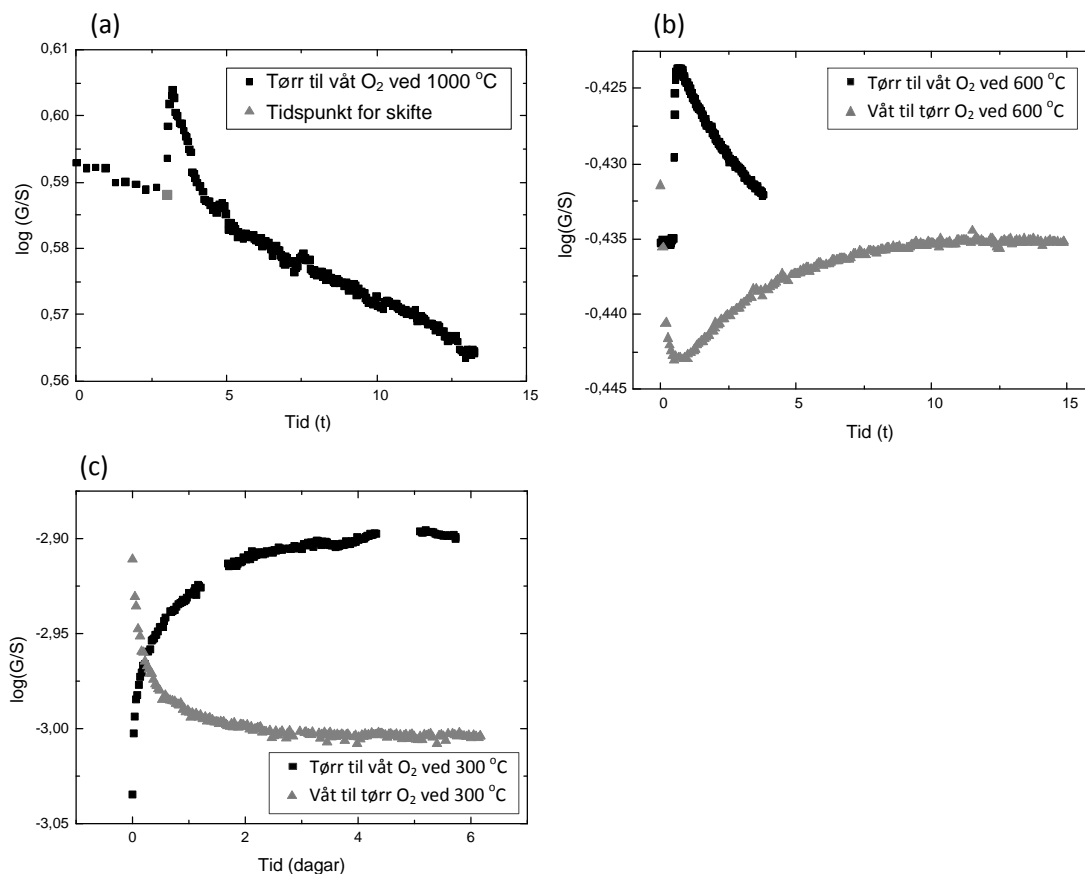
Det blei også utført IS-målingar i O₂ og Ar ved 300 °C. Tilpassing av resultata gir tilsynelatande avhengigheiter for dei to resistansbidraga på $R_1 \propto pO_2^{\frac{1}{20}}$ og $R_2 \propto pO_2^{\frac{1}{4}}$, med verdier gitt i Figur 5.13. Desse pO_2 -avhengigheitene kan gi informasjon om defektstrukturen i dei korresponderande strukturelle delane av materialet.



Figur 5.13: R_1 og R_2 frå IS i O₂ og Ar ved 300 °C (osc. spenning = 1 V).

Effekt av pH_2O

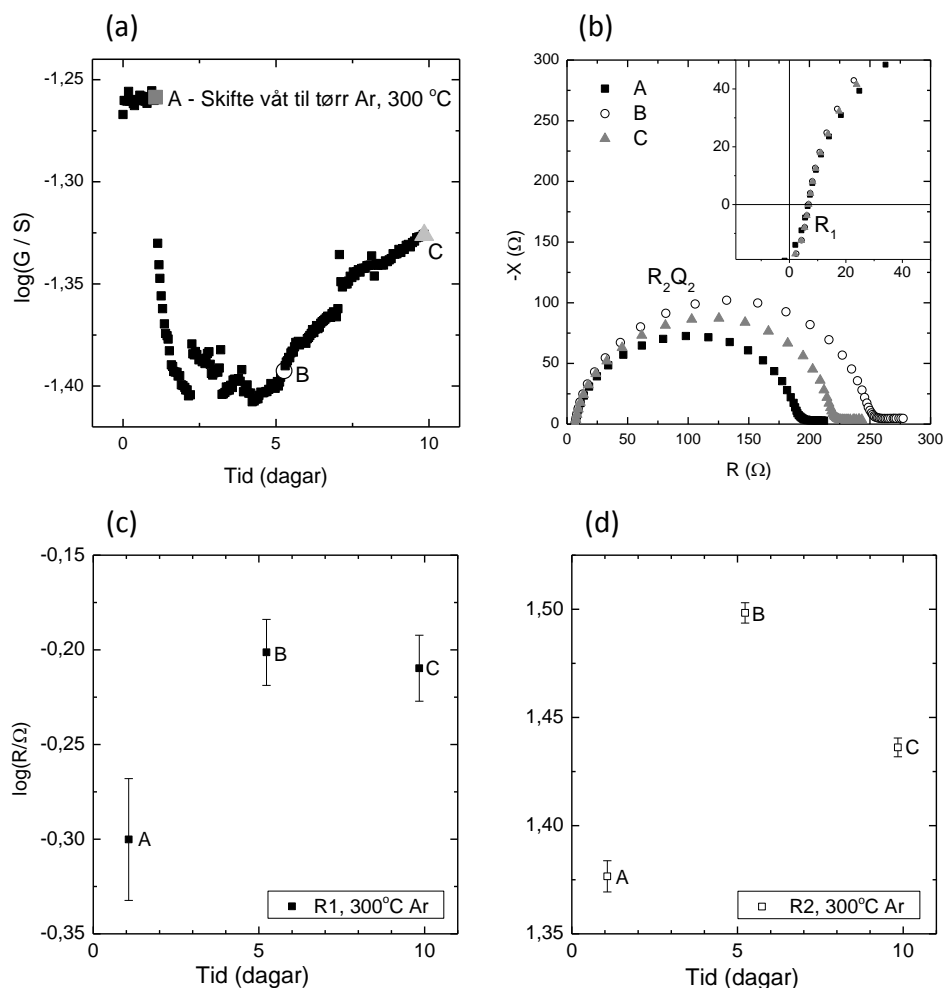
Som vist i Figur 5.14 er det ein tydeleg endring i konduktans ved isotherm endring i pH_2O ved T lik (a) 1000 °C, (b) 600 °C og (c) 300 °C i O_2 . Ein auke i pH_2O gir først ein auke og deretter ein nedgang i G . Ein nedgang i pH_2O gir omvendt effekt, først nedgang og deretter oppgang i G . På bakgrunn av målingane gjort her er det ikkje mogleg å kvantifisere den endelege forskjellen i konduktans mellom våt og tørr atmosfære.



Figur 5.14: $\log(G)$ ved endring i pH_2O ved (a) 1000 °C, (b) 600 °C og (c) 300 °C.

Figur 5.15 (a) viser endring i konduktans ved skifte frå våt til tørr Ar ved 300 °C. Denne nedgangen i pH_2O gir først ein nedgang og deretter ein oppgang i G , tilsvarende endringa sett i O_2 . For å finne effekten på resistansbidraga blei det gjort IS-målingar før, under og etter dette skiftet, ved tidspunkt markert med høvesvis A, B og C i konduktansmålinga. Oppnådde impedansspekter er vist i Figur 5.15 (b). Verdier for R_1 og R_2 , gitt i (c) og (d),

viser ei endring i begge resistansbidraga ved endring i pH_2O , med oppgitt prosentvis usikkerheit for enkeltparameterane gitt i EQC.



Figur 5.15: (a) $\log(G)$ ved skifte frå våt til tørr Ar, 300 °C. A, B og C viser tidspunkt for IS (osc. spenning = 1 V), med resultat gitt i (b). Verdier funne for R_1 og R_2 er gitt i (c) og (d).

Effekt av isotopskifte

Effekten av pH_2O på leiingsevna må ha opphav frå endring i konsentrasjonen av proton i materialet, $[OH_0^*]$. Endringa i $[OH_0^*]$ kan endre leiingsevna direkte, gjennom auka protonleiing, eller indirekte, ved endring av den elektroniske leiingsevna. For å undersøke om leiingsevna har eit bidrag frå protonleiing blei det utført forsøk med isotopskifte, ved målingar utført i våt O_2 , fukta med H_2O og D_2O . Sidan proton og deuterium har ulike mobilitetar [22] vil eit slikt skifte gi endring i bidrag frå protonleiing. Målingane blei

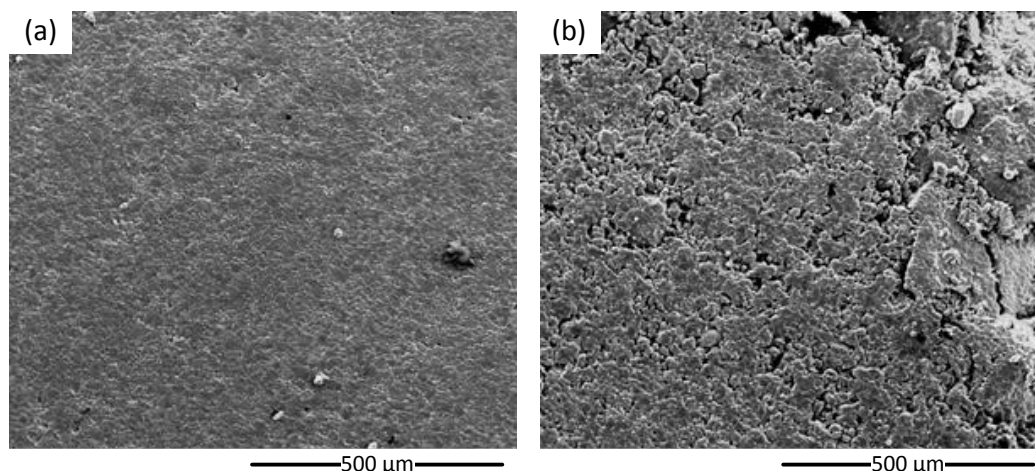
utført ved RT og gav ingen målbar endring, verken i G , R_1 eller R_2 . Dermed er eit eventuelt bidrag frå protonleiing neglisjerbart og den observerte effekten av pH₂O må kome av endring i elektronleiingsevna.

5.2.4 Nedgang i konduktans over tid

Ved isoterm måling av leiingsevna til prøve C ved 1000 °C er det ein tydeleg nedgang i den spesifikke leiingsevna over tid, frå $\sigma = 2,5$ S/cm til 1 S/cm i løpet av 14 dagar. Målinga er gjort med 4-punkts van der Pauw geometri [77], i våt O₂. Denne endringa må ha opphav frå endring i ladningsberarkonsentrasjonen, som her er elektronkonsentrasjonen n . Prøva blei sintra ved 1400 °C og deretter raskt nedkjølt til romtemperatur, RT. I følgje Bjørheim et al. [6] er Nb_{Ti}^\bullet ved 1000 °C - RT kompensert av $v_{Ti}^{////}$, samt klynger av $v_{Ti}^{////}$ og OH_O^\bullet , som vist i Figur 3.4. Ved $T > 1000$ °C begynner derimot konsentrasjonen av oksygenvakansar, $v_O^{\bullet\bullet}$, å spele ein vesentleg rolle, særleg i klynger med $v_{Ti}^{////}$.

Ved RT blir konsentrasjonen av titanvakansar, $[v_{Ti}^{////}]$, antatt å vere fryst på grunn av låg mobilitet. På grunn av den raske nedkjølinga blir konsentrasjonen vidare antatt å vere nært likevektskonsentrasjonen for sintringstemperaturen, $[v_{Ti}^{////}]_{likevekt,1400C}$. Ved oppvarming til 1000 °C aukar mobiliteten og $[v_{Ti}^{////}]$ vil auke mot $[v_{Ti}^{////}]_{likevekt,1000C}$. Denne auken i $[v_{Ti}^{////}]$ over tid ved 1000 °C gir ein tilsvarende nedgang i n , frå likevektsreaksjonen gitt i (2.1), som igjen forklarar den observerte nedgangen i leiingsevna.

Det er også ei synleg endring i fargen til prøve C før og etter målinga ved 1000 °C. Før måling var prøva homogent mørkegrå. Etter målinga var delar av prøva kvit. Frå undersøking av dei ulike område med SEM blei det funne at områda som var blitt kvite er meir porøse enn områda som vart verande mørkegrå. Figur 5.16 viser SEM-bilete av eit mørkegrått (a) og eit kvitt (b) område. Dette samsvarar godt med at endringa kjem av innføring av $v_{Ti}^{////}$ som kan innebære opptak av oksygen frå atmosfæren. Tilgangen på oksygen er størst i dei porøse områda, noko som kan føre til raskare reaksjon i desse.



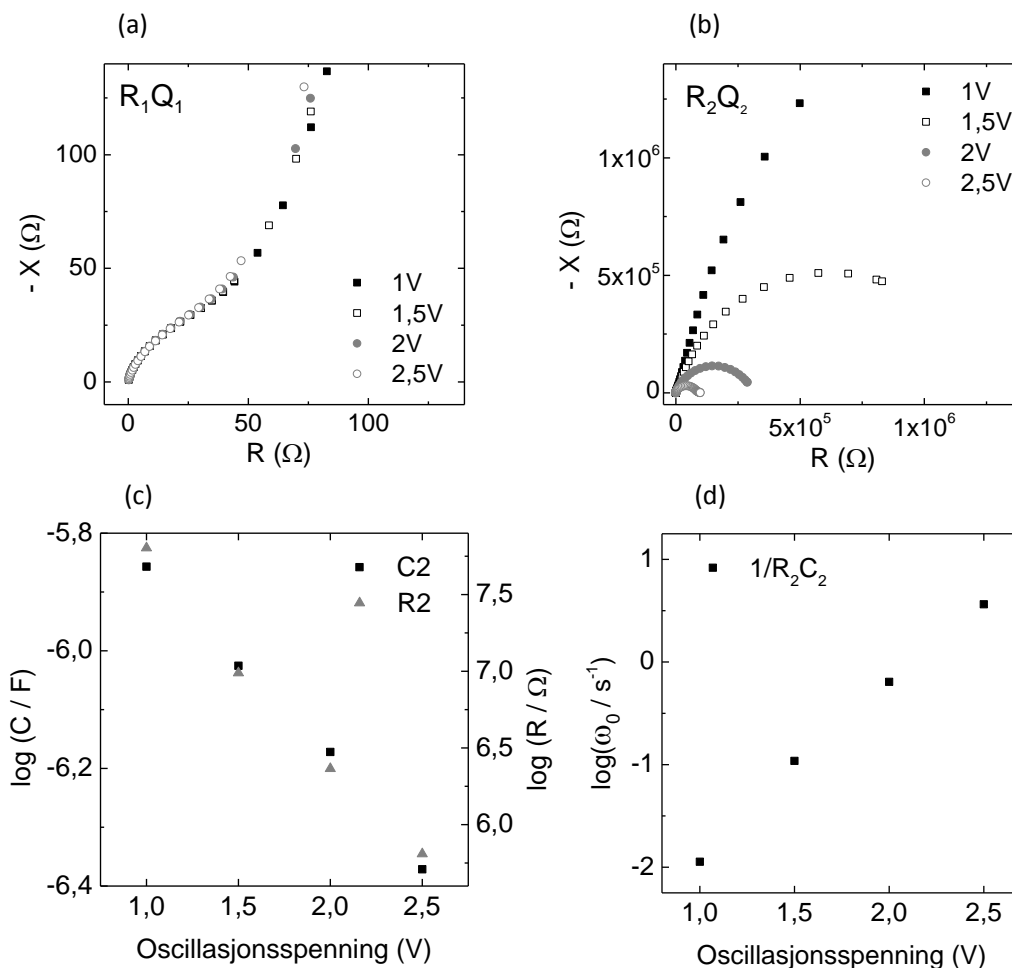
Figur 5.16: SEM-bilete av (a) mørkegrått og (b) kvitt område på prøve C, etter 14 dagar i våt O₂, 1000 °C viser synleg større porøsitet i området som var blitt kvitt. (LFD+SSD, LV, 20 kV)

5.2.5 Effekt av spenning ved impedansspektroskopi

For å undersøke kva strukturelle områder som gir opphav til R_1Q_1 og R_2Q_2 blei det utført IS med varierende oscillasjonsspenning, samt med påsett DC-spenning. Resultata frå dette vil presenterast her. Verdier frå tilpassingar er gitt i Vedlegg A; Tabell A. 5 og Tabell A. 6.

Effekt av oscillasjonsspenning

Figur 5.17 (a) og (b) viser impedansspekter målt ved RT i våt O₂ som funksjon av oscillasjonsspenning frå 1 V til 2,5 V. Endringa i oscillasjonsspenninga fører ikkje til noko endring i R_1Q_1 medan det fører til ei signifikant endring i R_2Q_2 . Figur 5.17 (c) viser $\log(R_2)$ og $\log(C_2)$ som funksjon av oscillasjonsspenninga. Det er ein tydeleg nedgang i både R_2 og C_2 ved auka oscillasjonsspenning, noko som igjen gir ein oppgang i den karakteristiske frekvensen, ω_0 , gitt i Figur 5.17 (d).



Figur 5.17: Resultat frå IS ved RT i våt O_2 ved 1 – 2,5 V oscillasjonsspenning: (a) Bidraget ved høge frekvensar, R_1Q_1 , og (b) bidraget ved låge frekvensar, R_2Q_2 . (c) Resistans, kapasitans og (d) karakteristisk frekvens ω_0 for bidrag R_2Q_2 ved ulike oscillasjonsspenningar.

Effekt av påsett DC-spenning

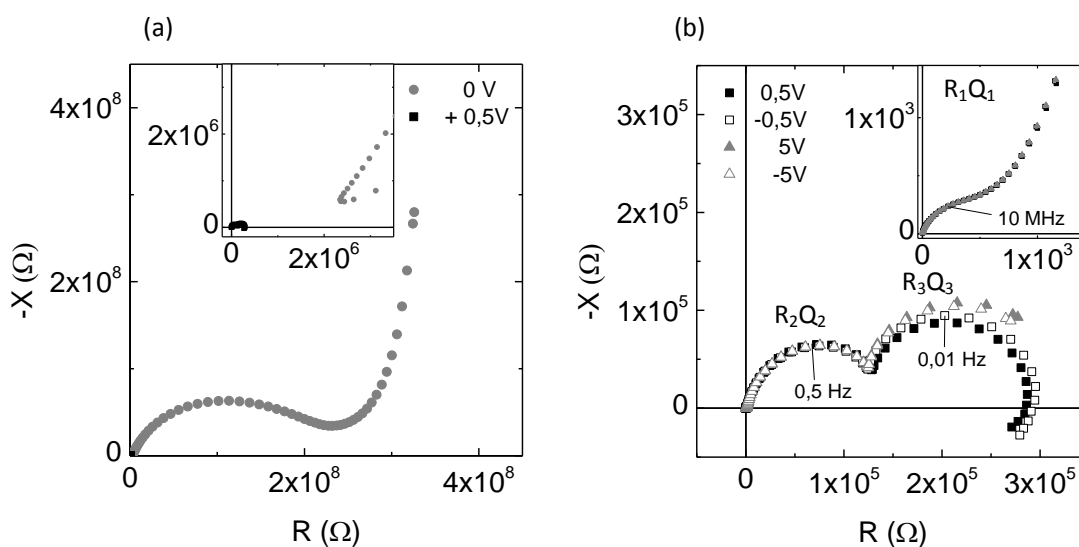
Målingar med påsett DC-spenning blei gjort med 3-punktsgeometri for elektrodane som skildra under avsnitt 4.1.3. Alle målingane blei gjort med ein oscillasjonsspenning på 0,05 V, ved RT i våt O_2 .

Figur 5.18 (a) viser impedansspekter utan DC-spenning og med ein DC-spenning på +0,5 V. Utan DC-spenning er verken R_1Q_1 eller R_2Q_2 synlege i spekteret. Dette er tydeleg frå verdiar frå tilpassinga, gitt i Vedlegg A, som gir svært ulike kapasitansar for dei ulike bidraga. Opphavet til bidraga observert utan DC-spenning vil ikkje bli diskutert her. Sidan dei to spektra ikkje viser same bidrag kan heller ikkje effekten av påsett DC-spenning bestemmast utifrå desse.

Figur 5.18 (b) viser impedansspekter ved $\pm 0,5$ V og ± 5 V påsett DC-spenning. I alle disse målingane er det 3 synlege halvsirkclar i spekteret. På bakgrunn av kapasitansen blir halvsirkelen ved dei høgaste frekvensane tileigna bidrag R_1Q_1 observert med 2-punktsgeometri og 1 V oscillasjonsspenning, omtala i avsnitt 5.2.1. Det same gjeld den andre halvsirkelen, R_2Q_2 . Opphavet til halvsirkelen ved låge frekvensar, R_3Q_3 , er ikkje kjent.

Det er ingen målbar forskjell i R_1Q_1 og R_2Q_2 mellom målingar gjort ved 0,5 V til 5 V DC-spenning. Det er heller ingen endring ved ulik retning på spenninga.

Vidare diskusjon av effekten av påsett spenning, vil bli gitt i delkapittel 6.2 og 6.6.



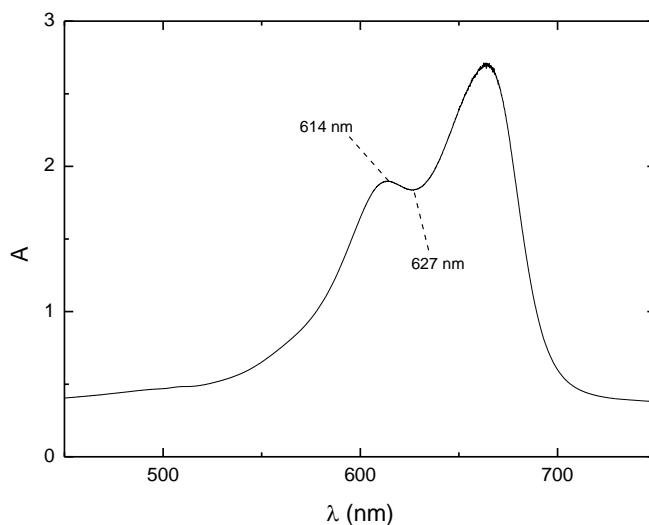
Figur 5.18: IS med 3-elektrodeoppsett, 0,05 V oscillasjonsspenning, RT våt O_2 . (a) DC = 0 V og +0,5 V. (b) DC = $\pm 0,5$ V og ± 5 V.

5.3 Avfarging av metylenblått

Det er i dette arbeidet valt å undersøke den fotokatalytiske aktiviteten til ulike prøver av TiO_2 ved avfarging av metylenblått, MB. I dette delkapittelet vil bli gitt grunnar for val av parameterar nytta i desse forsøka, samt for val av prøver. Deretter vil oppnådde resultat bli presentert.

5.3.1 Val av parameterar

På bakgrunn av eit forenkla uttrykket for reaksjonskinetikken ved låge konsentrasjonar, omtala i avsnitt 4.5.1, blei det valt å gjere målingar med ein startkonsentrasjon lik $[MB]_0 = 4 \cdot 10^{-5}$ M. Figur 5.19 viser absorpsjonsspekter oppnådd for denne løysinga. Det blei valt å måle absorbans, A , ved bøljelengdene $\lambda = 614$ nm og 627 nm, då desse svarar til eit lokalt maksimum og minimum i absorpsjonsspekteret og vil gi informasjon om ei eventuell forskyving i innsendt bøljelengd. Dette er omtalt meir i Vedlegg B.



Figur 5.19: Målt absorpsjonsspekter for $4 \cdot 10^{-5}$ M $MB_{(aq)}$.

5.3.2 Val av prøver

Hypotesen som ligg til grunn for dette arbeidet foreslår at hydratiserte titanvakansar i overflata spelar ei viktig rolle for den fotokatalytiske aktiviteten til TiO_2 . For å kunne bekrefte eller avkrefte denne hypotesen må defektstrukturen i overflata knytast til observerbare forskjellar i fotokatalytisk effekt. Sidan konsentrasjonen av titanvakansar er rapportert til å vere høgare i Nb-dopa enn i udopa TiO_2 [6, 20] blei det valt å gjere avfargingsmålingar på både Nb-dopa og udopa prøver. Ei oversikt over dei ulike prøvene er gitt i Tabell 5.3.

Det blei valt å gjere målingar på tynnfilmprøver, då dette gjer det mogleg å kombinere karakterisering av fotokatalytisk effekt og leiingsevne direkte. Dette vil omtalast vidare i

delkapittel 6.7. Dette er også grunnen til at det blei valt å gjere forsøk med relativt tjukke tynnfilm. Tynnfilmprøvene blei deponert ved PLD, med vilkår gitt under avsnitt 4.1.2.

Nb-doping av TiO_2 er rapportert til å ha innverknad på meir enn konsentrasjonen av titanvakansar. Mellom anna fører dopinga til ein høgare elektronisk leiingsevne [43, 47, 49]. For å undersøke om auka leiingsevne gir direkte innverknad på aktiviteten, gjennom lettare transport av elektron, blei det utført målingar på tynnfilm deponert på elektrisk isolerande og leiande substrat; amorf silika og polert Ti-folie. Eit leiande substrat vil kunne gjere det lettare for elektron å gå frå tynnfilmen og over i substratet.

Valet av substrat er også kopla til moglegheita for å kombinere leiingsevнемålingar med karakterisering av fotokatalytisk aktivitet. For å gjere leiingsevнемålingar i planet, langs tynnfilmen, vil substratet vere kopla i parallell, og må difor ha høg resistans for å ikkje vere det dominerande bidraget. Derimot vil substratet vere kopla i serie ved leiingsevнемålingar vinkelrett på tynnfilmen, og substratet må ha låg resistans for å ikkje vere dominerande.

I tillegg til tynnfilmprøvene, blei det gjort forsøk med ei keramisk udopa prøve av TiO_2 , prøve D. Dette blei valt for å kunne sjå på forskjellar mellom bulkmateriale og tynnfilm.

For å kunne undersøke om endringa i absorbans har eit bidrag frå direkte avfarging av MB ved UV-lys blei det valt å gjere målingar med ei referanseprøve. Til dette blei det valt ei prøve av alumina, som blir antatt å vere fotokatalytisk inaktiv. Sidan indre rør i målecella også er av alumina, som omtala i 4.3.1, blir bruk av alumina som referanse vurdert som ei mindre kjelde til auka usikkerheit enn innføring av eit anna materiale.

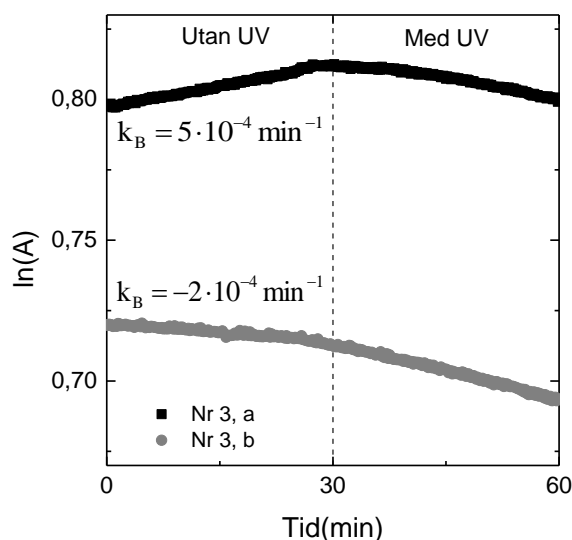
Tabell 5.3: Oversikt over dei ulike prøvene nytta til forsøk med avfarging av metylenblått

Prøve	Karakteristikk
1	TiO_2 deponert på polert Ti-folie
2	Nb-dopa TiO_2 deponert på polert Ti-folie
3	Nb-dopa TiO_2 deponert på amorf silika
15	Nb-dopa TiO_2 deponert på amorf silika
D	Keramisk prøve av udopa TiO_2
Alumina	For referanse

5.3.3 Verdier for absorbans og avfarging av metylenblått

Likning (4.8) gir eit uttrykk for ulike bidrag til den totale hastigheitskonstanten, k_{tot} . For å skilje ut det fotokatalytiske bidraget, k_{FK} , må både bidraget frå direkte nedbryting med UV, k_{UV} , og bakgrunnsbidraget, k_B , bestemmast. For å bestemme bidraget frå direkte nedbryting med UV-lys blei det gjort målingar med referanseprøva av alumina.

Bakgrunnsbidraget blei bestemt ved endring i målt absorbans utan UV-bestråling. Dette bidraget er funne til å variere mykje frå forsøk til forsøk. Dette er tydeleg for dei to målingane a og b utført på prøve nr 3, som er vist i Figur 5.20. Frå ein gjennomgang av moglege opphav, gitt i Vedlegg B, blir det foreslått at variasjonen kan ha opphav frå elektronisk feil i spektrofotometeret, eller frå feil i programvaren som er nytta.



Figur 5.20: Resultat frå to forsøk, a og b, på prøve nr 3, med ulike bakgrunnsbidrag.

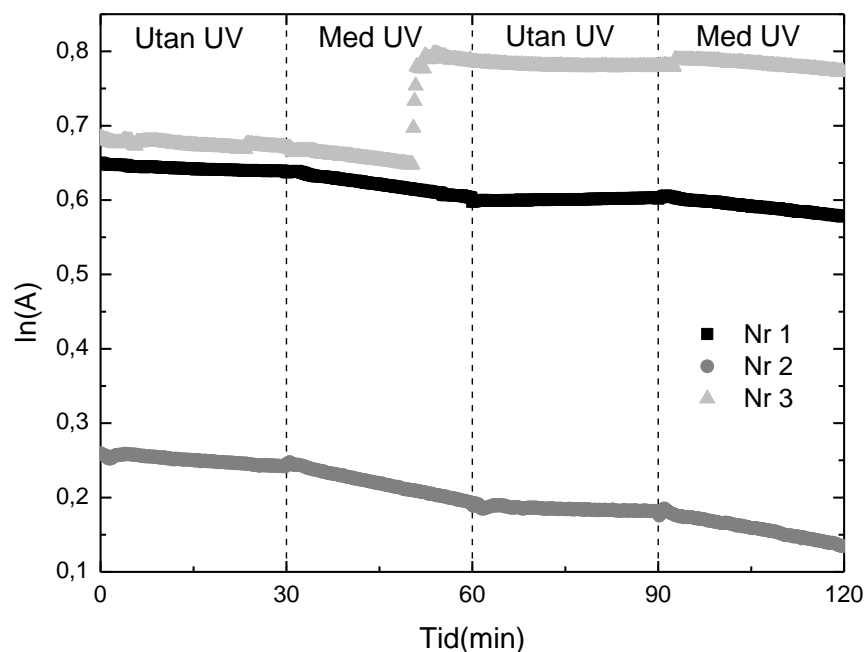
Det er også store variasjonar i målt absorbans ved $t = 0$, A_0 . Dette er tydeleg i Figur 5.21 som viser målt absorbans, A , ved avfargingsforsøk med prøve nr 1, 2 og 3. På grunn av denne variasjonen kan ikkje verdier for A gjerast om til konsentrasjon av metylenblått, $[MB]$, direkte frå likning (4.3). Omgjeringa blir difor gjort ved tilnærminga:

$$[MB] = \frac{[MB]_0}{A_0} A = \frac{4 \cdot 10^{-5} M}{A_{0,målt}} A \quad (5.1)$$

Valet av denne tilnærminga er utdjupa i Vedlegg B.

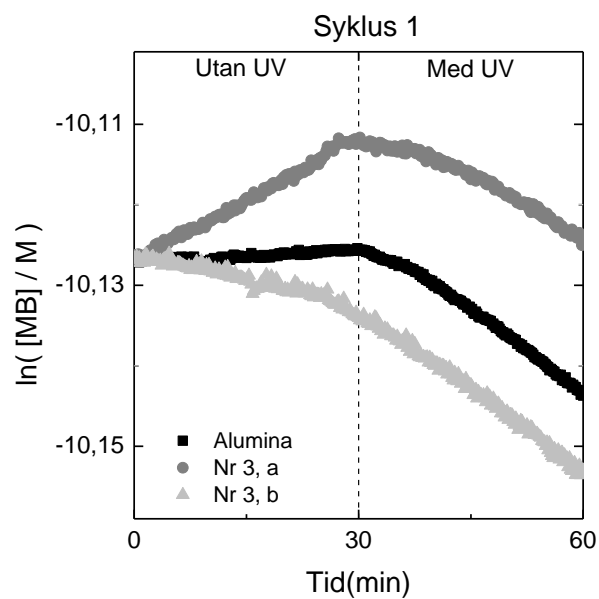
Figur 5.21 viser også eit betydeleg hopp i målt absorbans i forsøket med prøve nr 3, etter om lag 50 min. Eit slikt hopp blei observert gjentatte gongar i ulike forsøk og det blei

gjennomført eit omfattande søk etter moglege feilkjelder der leverandør av utstyret blei involvert. Frå dette blir det antatt at feil i programvaren er opphavet til desse hoppa.

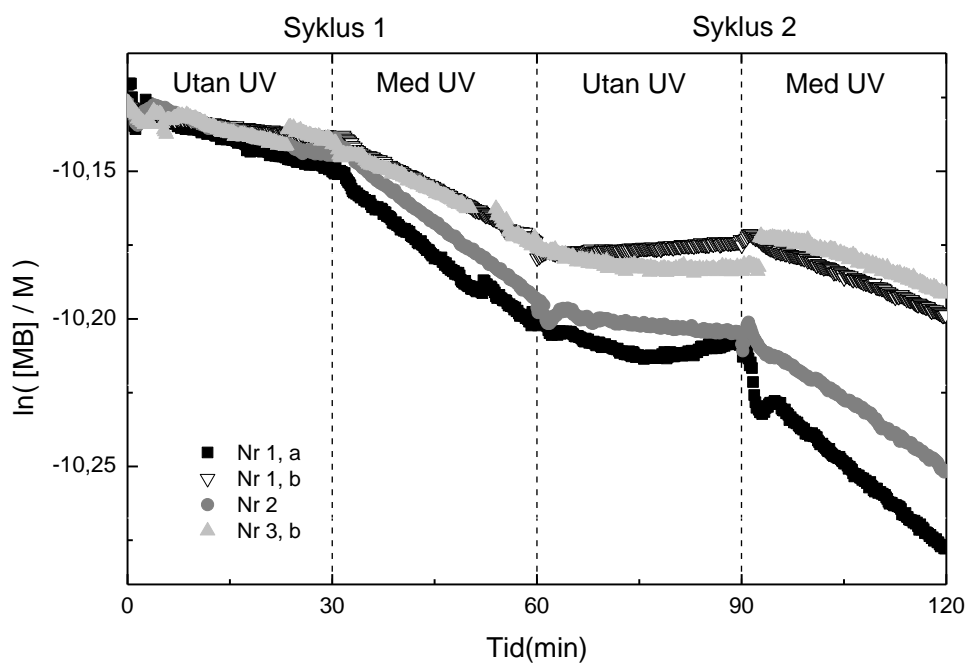


Figur 5.21: Absorbans, A , for forsøk med prøve nr 1, 2 og 3 viser variasjonar i A_0 , samt hopp i A for forsøk med prøve nr 3 etter om lag 50 min.

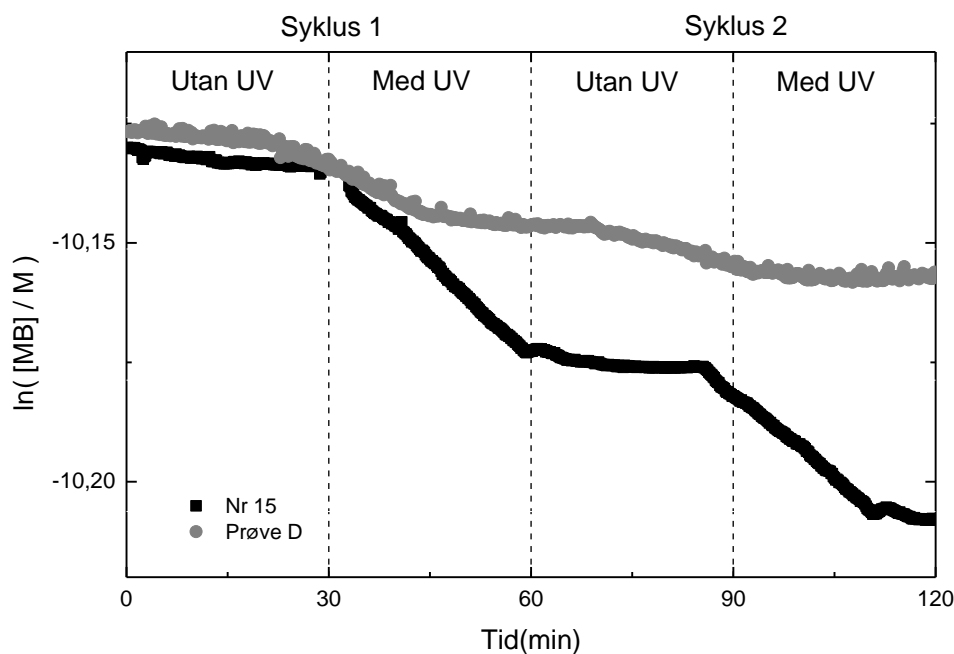
I tillegg til omgjerung frå A til $[MB]$ ved tilnærminga gitt i likning (5.1) blir observerte hopp i målt absorbans fjerna ved å legge til tilsvarende verdi i A . Oppnådde resultat er presentert i Figur 5.22, Figur 5.23 og Figur 5.24. Det er tydeleg større nedgang i absorbans med UV-lys enn utan UV-lys i alle utførte forsøk.



Figur 5.22: Endring i [MB] for forsøk med prøve nr 3 og referanseprøva av alumina.



Figur 5.23: Endring i [MB] for forsøk med prøve nr 1, 2 og 3.



Figur 5.24: Endring i [MB] for forsøk med prøve nr 15 og prøve D.

Sidan bakgrunnsbidraget til hastighetskonstanten, k_B , er vist å variere mellom ulike målinger må den trekkast frå i kvart enkelt forsøk, ved å ta differansen mellom hastighetskonstanten med og utan UV-lys:

$$k_{tot} - k_B = k_{med\ UV} - k_{utan\ UV}$$

For forsøk utført med TiO_2 gir dette k_{FK+UV} , medan det for forsøk utført med alumina gir k_{UV} , då k_{FK} for alumina er antatt å vere 0. Tabell 5.4 gir oppnådde verdier for k_{FK+UV} og k_{UV} , samt fotonutbytte, η , funne ved tilnærminga gitt i avsnitt 4.5.1. Syklus 1 er første måling med og utan UV. Syklus 2 er vidare måling med og utan UV, utan skifte av MB-løysing.

Vidare diskusjon av oppnådde resultat, samt vurdering av oppsettet nytta for desse forsøka, er gitt i delkapittel 6.4.

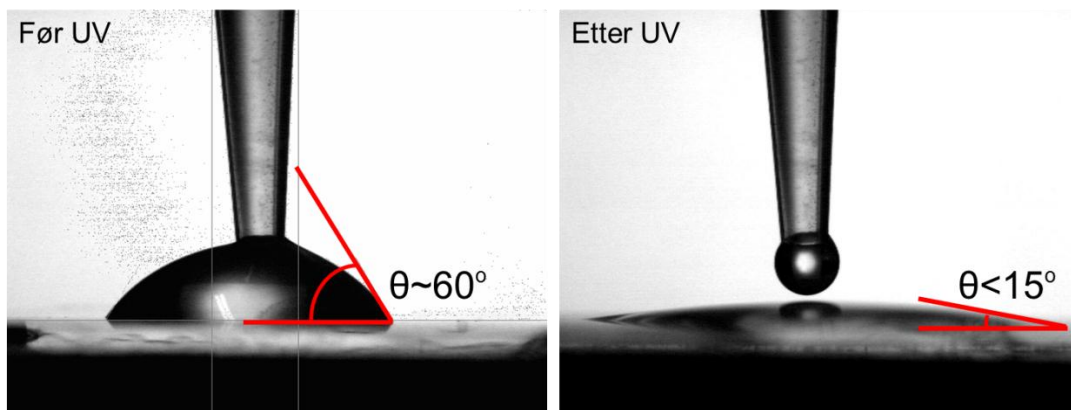
Tabell 5.4: k_{FK+UV} , samt utrekna fotonutbytte, η , ved avfarging av MB med ulike prøver.

Prøve		k_{FK+UV} , (10^{-4} min^{-1})			η (%)
		Syklus 1	Syklus 2	Gjennomsnitt	
1: Amorf TiO ₂ , Ti-folie	a	12	18	13	0,05
	b	9	11		
2: Amorf Nb-TiO ₂ , Ti-folie		11	13	12	0,05
3: Amorf Nb-TiO ₂ , amorf silika	a	10		7	0,03
	b	5	6		
15: Anatas Nb-TiO ₂ , amorf silika		13	11	12	0,05
Prøve D		5	3	4	0,02
		k_{UV} , (10^{-4} min^{-1})			
Alumina		7			0,03

5.4 Måling av kontaktvinkel

Som omtala tidlegare, er det rapporter om ei kopling mellom fotoindusert superhydrofilitet (FSH) og fotokatalytisk aktivitet for TiO₂ [16-19], samt om ei direkte kopling mellom FSH og mengd OH-grupper på TiO₂-overflata [17]. Dette gjer det svært interessant å bestemme effekten av UV-bestråling på kontaktvinkelen mellom ulike prøver av TiO₂ og vatn. Slike forsøk blei utført på tynnfilmprøver nr 1 – 15.

Figur 5.25 viser ein vassdråpe på overflata til tynnfilmprøve nr 7, før og etter 3 min UV-bestråling av. Frå bileta er det tydeleg at UV-bestrålinga fører til ein nedgang i kontaktvinkelen mellom dråpen og overflata, $\Delta\theta > 45^\circ$. Denne nedgangen blir tileigna fotoindusert superhydrofilitet [15].

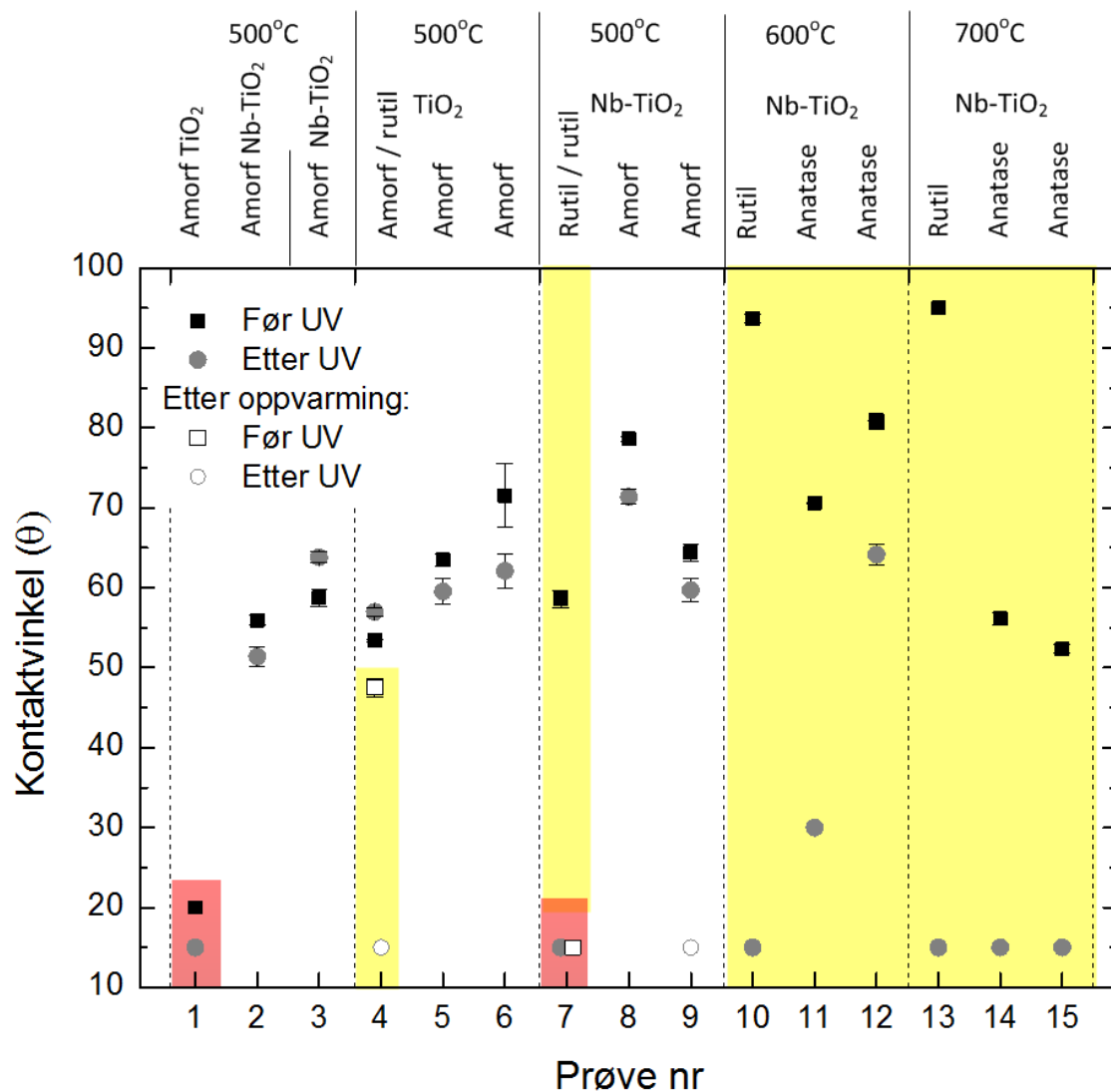


Figur 5.25: Kontaktvinkel, θ , mellom vassdråpe og overflate prøve nr 7, før og etter UV-bestråling.

Figur 5.26 viser målt θ før og etter UV-bestråling av dei ulike prøveoverflatene. Øvre x-akse gir oversikt over krystallstruktur, kjemisk samansetning og temperatur ved deponering for dei ulike prøvene. Nedre x-akse gir prøvenummer. Lukka symbol gir verdier funne for overflater utan vidare varmebehandling etter syntese. Opne symbol gir verdier for prøve nr 4b og 7b, etter oppvarming av prøve nr 4 og 7 til 600 °C, omtala i avsnitt 4.1.2. Denne oppvarminga blei gjort for å kunne måle kontaktvinkel på to tynnfilmар med rutil krystallstruktur, ein med Nb-doping og ein utan.

Der er ein stor forskjell i kontaktvinkel før UV-bestråling, θ_0 , mellom ulike prøver. Før måling av kontaktvinkel vart kvar prøve oppbevart i separate plastboksar. Desse var igjen oppbevart under like vilkår, i ein større boks. Eventuell eksponering frå tilfeldig UV-kjelde vil difor vere lik for alle prøvene. Forskjellen i θ_0 kan vere av stor interesse, men det trengs vidare karakterisering av overflatene, til dømes ved AFM/SEM, for å kunne seie noko kvalitativt frå desse. Til dømes kan forskjellen ha opphav frå forskjell i ruheita til dei ulike tynnfilmарne [14]. Prøve nr 1 og nr 7b (etter oppvarming) har $\theta_0 \leq 20^\circ$. Desse målingane er markert med raudt i Figur 5.26. Opphavet til dei låge verdiane for θ_0 er ikkje bestemt.

Frå resultata er det tydeleg at alle dei krystallinske tynnfilmарne har ein stor endring i θ , med $20^\circ > \Delta\theta > 90^\circ$. Desse målingane er markert med gult i Figur 5.26. Det er også observert mindre endring i θ på prøver deponert ved høgare pO_2 , konferer Tabell 5.2. Om dette kjem av mindre mengd krystallinsk fase i desse filmарne, eller om det kjem av ein forskjell mellom filmар med rutil og anatas krystallstruktur er uvisst. Derimot ser det ikkje ut til å vere noko tydeleg forskjell mellom udopa og Nb-dopa tynnfilmар.



Figur 5.26: Kontaktvinkel, θ , målt før og etter 3 min UV-bestråling. Målinger som viser $\Delta\theta > 20^\circ$ og $\theta_0 \leq 20^\circ$ er markerte.

6. DISKUSJON

6.1 Defektstruktur og leiingsevne

Frå elektriske målingar utført på keramiske prøver av Nb-dopa TiO_2 er det vist at prøvene har ein høg konduktans, G , samanlikna med leiingsevna i udopa TiO_2 [32]. Frå dette blir det slått fast at materialet er elektronisk leiande med niob til stades som donator, noko som også stemmer overeins med litteratur [41, 43].

Ved impedansspektroskopi, IS, er det vist at resistansbidraget frå bulk er neglisjerbart. Ein konsekvens av dette er at defektstrukturen i bulk ikkje kan bestemmast frå leiingsevnemålingane. Med bakgrunn i rapporterte defektstrukturar, funne både ved eksperimentelle metodar [20, 47] og DFT-berekningar [6], blir det foreslått ein defektstruktur i bulk for alle vilkår studert i dette arbeidet, med niob på titanplass ($\text{Nb}_{\text{Ti}}^\bullet$) og titanvakansar ($v_{\text{Ti}}^{////}$) som dominerande defektar og elektron og proton som minoritetsdefekt. Protona blir antatt å vere til stades som hydroksid aleine og i klynger med titanvakansar. I følgje Bjørheim et al. [6] er ein titanvakans assosiert med to hydroksid den mest energetisk gunstige klynga. Difor blir berre desse klyngene inkludert i den totale ladningsnøytralitet i bulk. Denne blir dermed foreslått til å vere:

$$4[v_{\text{Ti}}^{////}] + 2\left[[v_{\text{Ti}}^{////}(\text{OH}_\bullet)_2]^{//}\right] + n = [\text{Nb}_{\text{Ti}}^\bullet] + [\text{OH}_\bullet] \quad (6.1)$$

IS viser at materialet har to signifikante bidrag til impedansen, R_1Q_1 og R_2Q_2 . For vidare fastsetting av defektstrukturen i materialet må pO_2 -avhengigheita til desse bidraga inkluderast. I delkapittel 6.2 vil det bli vist at R_1Q_1 og R_2Q_2 har opphav frå høvesvis romladningslag og korngrensekjernar i serielle korngrenser. Dette er strukturelle områder som kan ha effektiv ladning. For å beskrive defektstrukturen i desse områda blir det tatt utgangspunkt i likevektsreaksjonane for danning av ulike defektar, då desse gjeld uavhengig av ladningsnøytralitet.

pO_2 -avhengigheita til dei to resistansbidraga R_1 og R_2 er funne ved IS i Ar og O_2 ved 300 °C, gitt i Figur 5.13. Resistansbidraget til korngrensekjernane, R_2 , har ein pO_2 -avhengigheit på $\frac{1}{R_2} \propto \text{pO}_2^{-\frac{1}{4}}$. Sidan materialet er elektronisk leiande blir ein auke i resistans ved isoterme målingar tileigna ein nedgang i elektronkonsentrasjonen, n . pO_2 -

avhengigheita til n kan uttrykkast med utgangspunkt i likevektsreaksjonen for danning av titanvakansar ved forbruk av elektron:



Tilhøyrande uttrykk for n er då

$$n = K_{v_{Ti}^{////}}^{-\frac{1}{4}} [v_{Ti}^{////}]^{\frac{1}{4}} p_{O_2}^{-\frac{1}{4}} \quad (6.3)$$

der $K_{v_{Ti}^{////}}$ er likevektskontanten for reaksjonen og $[v_{Ti}^{////}]$ er konsentrasjonen av titanvakansar. Elektronkonsentrasjonen har dermed ein pO_2 -avhengigheit lik $n \propto pO_2^{-\frac{1}{4}}$ ved konstant $[v_{Ti}^{////}]$. Dette kan tyde på at korn grensekjernane har $v_{Ti}^{////}$ som dominerande defektar.

Resistansbidraget frå romladningslaga, R_1 , er eit neglisjerbart bidrag til konduktansen ved 300 °C, då $R_1 \ll R_2$. Frå dette vil ikkje måling av konduktansen til prøva gi noko informasjon om likevektsvilkåra for romladningslag. Den kvantitative pO_2 -avhengigheita for R_1 er dermed ikkje kjend, men det er framleis ein observerbar auke i denne resistansen ved auke i pO_2 .

Aktiveringsenergiar funne ved temperaturavhengigheit

Frå målingar av konduktans ved nedkjøling frå 1000 °C, vist i Figur 5.10, er det funne ein tilnærma aktiveringsenergi lik $E_a \sim 60$ kJ/mol. Denne er lågare enn rapportert aktiveringsenergi ved likevekt: $E_{a,likevekt} = 124$ kJ/mol [51]. For å finne opphavet til avviket frå $E_{a,likevekt}$ blir det sett nærare på aktiveringsenergiar funne for resistansbidraga til romladningslag (RL) og korn grensekjernar, høvesvis $E_{aRL} = E_{a1} \sim 25$ kJ/mol og $E_{akjerne} = E_{a2} \sim 70$ kJ/mol, gitt i Figur 5.13.

Temperaturavhengigheita til resistansar kan ha bidrag frå endring i mobilitet og i konsentrasjonen av ladningsberar, frå likning (2.13). Ladningsberarane i dette tilfellet er elektron, med ein mobilitetsentalpi rapportert til å vere $\Delta H_{mn} = 0,66$ kJ/mol for Nb-dopa polykrystallinsk TiO_2 [51]. Frå $\Delta H_{mn} \ll E_{aRL}$ og $E_{akjerne}$ blir mobilitetsbidraget til aktiveringsenergien antatt å vere neglisjerbart.

Eit mogleg bidrag er som nemnt over temperaturavhengigheita til elektronkonsentrasjonen, n . n kan uttrykkast frå likning (6.3) og (2.5), ved konstant $pO_2 = 1$ atm og $v_{Ti}^{////}$ som dominerande defekt;

$$n \propto K_{v_{Ti}^{////}}^{-\frac{1}{4}} \exp\left(\frac{\frac{1}{4}\Delta H_{v_{Ti}^{////}}}{RT}\right) \quad (6.4)$$

der $\Delta H_{v_{Ti}^{////}}$ er endring i entalpi ved likevektsreaksjonen (6.2). Frå dette er aktiveringsenergien gitt ved

$$E_a = -\frac{1}{4}\Delta H_{v_{Ti}^{////}} \quad (6.5)$$

Frå DFT-berekningar [6] vist i Figur 3.4 svarar temperaturavhengigheita til n ved likevekt til ein aktiveringsenergi $E_a \sim 130$ kJ/mol, som stemmer godt med litteraturverdien for $E_{a,likevekt}$. Dette gir igjen ein $\Delta H_{v_{Ti}^{////}}$ på om lag -520 kJ/mol. Det må no vurderast om dei låge verdien for $E_{a,RL}$ og $E_{a,kjerne}$ kan kome av lågare absoluttverdi for $\Delta H_{v_{Ti}^{////}}$ i korngrensekjerner og romladningslag enn i bulk. $\Delta H_{v_{Ti}^{////}}$ er ein strukturelt avhengig parameter. Sidan romladningslaga er strukturelt like bulk blir det antatt at verdiane for $\Delta H_{v_{Ti}^{////}}$ er tilnærma like i desse områda. Korngrensekjernane har derimot ein annan struktur enn bulk og kan dermed også ha ein annan verdi for $\Delta H_{v_{Ti}^{////}}$. Det vil i delkapittel 6.6 bli presentert ein modell for defektstrukturen i korngrensene, med utgangspunkt i leiingsevnemålingar og romladningsteori. I denne modellen er konsentrasjonen av $v_{Ti}^{////}$ betydeleg høgare i korngrensekjernen enn i bulk. Dersom forskjellen i konsentrasjon har opphav frå ulike verdier for $\Delta H_{v_{Ti}^{////}}$ svarar dette til ein meir negativ $v_{Ti}^{////}$ i korngrensekjernane enn i bulk, noko som igjen vil gi høgare aktiveringsenergi i desse. Det er dermed ikkje noko som tilseier at dei låge aktiveringsenergiane har opphav frå ulike verdier for $\Delta H_{v_{Ti}^{////}}$.

I tillegg til bidrag frå mobilitet og konsentrasjon, vil aktiveringsenergien for leiingsevne i romladningslag ha ein temperaturavhengigheit gitt av likning (2.41). Frå denne likninga, kombinert med $\sigma_{bulk} \gg \sigma_{RL}$ ved alle temperaturar, blir det funne eit uttrykk for Schottkybarrieren, $\Delta\phi(0)$:

$$e\Delta\varphi(0) \gg 1,26 \cdot k_B T > k_B T \quad (6.6)$$

Frå dette, kombinert med likning (2.42), er det gitt at elektron i romladningslaga vil ha høgare aktiveringsenergien ved likevekt enn elektrona i bulk. Dermed er det vist at den låge verdien for E_{aRL} ikkje kan ha opphav frå temperaturavhengigheita til Schottkybarrieren, som i motsetnad gir ein høgare aktiveringsenergi.

Ein nedgang i n frå forskyving av likevektsreaksjonen gitt i likning (6.2) vil ha ein gitt reaksjonshastigheit. Dersom nedkjølinga går for raskt til at den nye likevekta kan nåast, vil dette gi eit avvik frå likevekt og ein tilsynelatande lågare E_a . Dette kan også forklare avhengigheita av nedkjølingshastigheit på oppnådd E_a , rapportert av Sheppard et al. [51].

Dermed vil $E_{a\text{ kjerne}} > E_{aRL}$ då kome av at romladningslaga er enda lengre frå likevekt enn korn grensekjernane. Dette stemmer godt med at leiingsevna i romladningslaga er avhengig av defektkonsentrasjonen i bulk, frå Schottkybarrieren i likning (2.38). Romladningslaga når dermed ikkje likevekt før likevekta er oppnådd i bulk.

Frå dette blir avvik frå likevekt antatt å vere årsaka til dei låge verdiane for aktiveringsenergiene i korn grensekjerner og romladningslag.

Defektstruktur fryst frå sintringstemperatur

Det er ein observerbar variasjon i temperaturavhengigheita til konduktansen i ulike temperaturregimer i Figur 5.10. Denne variasjonen kan ha ulike opphav. Konveks krumming, observert ved 1000 – 600 °C, kan komme av auke i avviket frå likevekta omtala over, då reaksjonen gitt i (6.2) vil gå saktare ved låg T.

Konkav krumming, observert ved 600 – 300 °C, kan ha opphav frå overgang mellom måling på ulike serielle resistansbidrag. For 10 kHz er det tydeleg ein slik overgang ved lågare temperaturar, som vist i Figur 5.9. Konkav krumming kan også kome av endring i elektronmobilitet, men dette bidraget blir også her antatt neglisjerbart.

I Figur 5.10 er det også tydeleg høgare konduktans i målinga utført våt O₂ enn for målinga utført i tørr. Det er nærliggande å tenke at dette kjem av høgare protonkonsentrasjon ved høgare pH₂O, kompensert av elektron. For å undersøke om dette er tilfelle blir den tilsynelatande effekten av pH₂O samanlikna med effekten observert ved isothermalt skifte i pH₂O, vist i Figur 5.14. Ved isothermalt skifte ved 1000 °C er konduktansen i våt O₂ maksimalt 0,2 S høgare enn i tørr O₂. Til samanlikning er den

observerte forskjellen ved 1000 °C i Figur 5.10 lik 0,9 S. Det er dermed mogleg at noko av den observerte forskjellen kan ha opphav frå forskjellen i pH₂O, men hovudbidraget må framleis ha eit anna opphav.

Det må også vurderast om forskjellen i målt konduktans kan ha opphav frå endring i konsentrasjonen av niob på titanplass $[Nb_{Ti}^{\bullet}]$ over tid. Sidan resistansbidraget til korngrensekjernane er dominerande for konduktansen må det her vere snakk om ei endring av $[Nb_{Ti}^{\bullet}]$ i desse. Frå XPS er det vist at det er ein opphoping av Nb mot overflata ved høg T. Opphoping av $[Nb_{Ti}^{\bullet}]$ i korngrensekjernane vil gi mindre uttømming av elektron, og vil dermed føre til lågare resistans. Dette kan dermed ikkje vere opphavet til nedgangen i leiingsevna observert ved 1000 °C over tid.

Derimot kan forskjellen mellom målt konduktans i våt og tørr O₂ kome av ein auke i $[v_{Ti}^{////}]$ over tid, som omtala for prøve C i avsnitt 5.2.4. Målinga i våt O₂ blei gjort på eit tidlegare tidspunkt enn målinga i tørr O₂, noko som stemmer godt med at denne gir ein høgare konduktans. Dette bygger dermed opp om teorien om at $[v_{Ti}^{////}]$ er fryst frå sintringstemperaturen.

6.2 Bidrag ved impedansspektroskopi

Det vil i dette delkapittelet bli gitt ein inngåande diskusjon av resultat frå impedansspektroskopi, for å bestemme kva strukturelle områder som gir opphav til dei ulike bidraga R_1Q_1 og R_2Q_2 .

Karakteristikk

Ved samanlikning av verdier for resistans og kapasitans funne for dei to bidraga R_1Q_1 og R_2Q_2 med teoretiske og rapporterte verdier, er det fastslått at desse bidraga ikkje har opphav frå bulk. Det kan dermed ikkje finnast noko eksperimentell verdi for C_{bulk} frå målingane utført her. Denne blir difor antatt å vere lik den teoretiske verdien $C_{bulk} \sim 6 \cdot 10^{-11}$ F funne i avsnitt 5.2.1.

Føresatt at ϵ_r er lik gjennom heile prøva, kan den total tjuknaden D_i av dei serielle områda som gir opphav til kvart av bidraga bestemmast. Frå likning (2.25), oppnådd kapasitans C_i , C_{bulk} og prøvetjuknaden L er D_i gitt ved:

$$\frac{C_{bulk}}{C_i} = \frac{\Sigma d_i}{\Sigma d_{bulk}} \approx \frac{D_i}{L}$$

D_i kan igjen nyttast for å finne resistiviteten ρ_i i områda. Tabell 6.1 gir D_i og ρ_i for dei to bidraga R_1Q_1 og R_2Q_2 , ved RT i tørr O_2 . R_1Q_1 har om lag 10 gongar større total utstrekning enn R_2Q_2 , samt mykje lågare resistivitet.

Tabell 6.1: Total tjuknad (D_i) og resistivitet (ρ_i) for dei strukturelle områda som gir opphav til R_1Q_1 og R_2Q_2 .

	C_i (F)	R_i (Ω)	D_i (m)	ρ_i (Ωcm)
R_1Q_1	$3 \cdot 10^{-8}$	650	$3 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^6$
R_2Q_2	$4 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^7$	$2 \cdot 10^{-7}$	$6 \cdot 10^{11}$

R_1Q_1 - Opphav frå romladningslag

Med grunnlag i $C_1 = 3 \cdot 10^{-8}$ F, ved RT i tørr O_2 , er det nærliggande å anta at R_1Q_1 har opphav frå *romladningslag* i dei serielle korngrensene. Kornstørrelsen er frå SEM funne til å vere om lag 11 μm , noko som gir om lag 140 korn i straumretninga. Den totale utstrekninga D_1 gir dermed ein gjennomsnittleg tjuknad på eit romladningslag lik om lag 10 nm. Dette er rimeleg samanlikna med kalkulert tjuknad lik 5 nm i 1 at% Nb-dopa TiO_2 , rapportert av Ikeda og Chiang [55].

Kapasitansen til romladningslaga vil vere avhengig av påsett spenning dersom dette gir eit betydeleg spenningsfall over kvar av desse, gitt av likning (2.45) [30]. Dette føreset derimot at resistansbidraget frå romladningslaga er dominerande for materialet. Sidan $R_1 \ll R_2$ vil ein neglisjerbar del av spenningsfallet finne stad over dei strukturelle områda som gir opphav til R_1Q_1 og påsett spenning vil difor ikkje føre til noko endring i dette bidraget. Dette stemmer med oppnådde resultat.

Frå dette blir R_1Q_1 tileigna bidrag frå romladningslag i serielle korngrenser i materialet.

Opphav til R_2Q_2

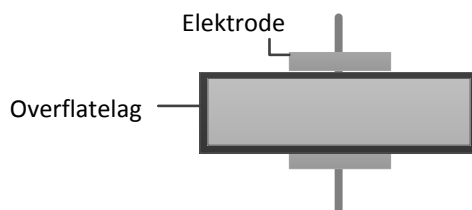
R_2Q_2 kan tenkast å ha ulike opphav og må difor diskutert nærare.

Eit mogleg opphav til R_2Q_2 er frå *dobbeltlag mot elektrodane*. For å undersøke dette blei det gjort målingar med 4-punkts van der Pauw-geometri, av den grunn at dette fjernar eventuelle bidrag frå desse. Sidan leiingsevna målt med 4-punktsgeometri var i same

størrelsesorden som for målingar gjort med 2-punktgeometri eit opphav frå dobbeltlag mot elektrodane utelukka.

Eit anna mogleg opphav til R_2Q_2 er *sekundærfase* i korngrensene i materialet. Det mest sannsynlege frå fasediagrammet er då NbTi_2O_7 , som foreslått av Baumard og Tani [41]. Dersom R_2Q_2 stammar frå NbTi_2O_7 i prøva, vil denne gi eit hypotetisk resistansbidrag på om lag 13 k Ω ved 300 °C, frå målt kapasitans og rapportert spesifikk leiingsevne [83] og dielektrisk konstant for NbTi_2O_7 [84]. Dette resistansbidraget er signifikant høgare enn det reelle resistansbidraget på om lag 600 Ω . Vidare gir fasediagrammet ei løysingsgrad for Nb i TiO_2 vesentleg høgare enn 1 at%, som er dopingnivået i desse prøvene. Undersøking av ei korngrense, prøve B, med EFTEM viser ingen sekundærfase i denne. Resultat frå TEM av enkeltkorn, prøve B, viser nanopartiklar av NbO_2 fordelt i bulk. Så lenge desse nanopartiklane ikkje dannar eit 3D-nettverk, eller 2D-lag i prøva, blir det antatt at desse ikkje gir opphav til noko eige resistansbidrag i prøva. Med bakgrunn i dette blir det antatt at R_2Q_2 ikkje er bidrag frå ei sekundærfase i prøva.

På bakgrunn av karakterisering gjort ved XPS blir det foreslått at R_2Q_2 kan ha opphav frå eit *overflatelag* med uttømming av elektron og opphoping av Nb, både mot elektroden og mot luft, skissert i Figur 6.1. Eit slikt overflatelag, vil kunne fungere som ein motstand i serie med resten av prøva. Ei slik opphoping av Nb er rapportert av Sheppard et al. [56]. Dette blir sett på som eit sannsynleg opphav.



Figur 6.1: Skisse av eit overflatelag i prøva.

Eit anna mogleg opphav til R_2Q_2 er frå *korngrensekjerner* i serielle korngrensar. Dersom den relative dielektriske konstanten er lik i heile materialet vil D_2 gi ein tjuknad på kvar korngrensekjerne lik om lag 1 nm, som er ein vanleg tjuknad på desse [28].

Det blir difor foreslått at R_2Q_2 kan ha opphav frå korngrensekjerner i serielle korngrensar eller frå overflatelag i prøva.

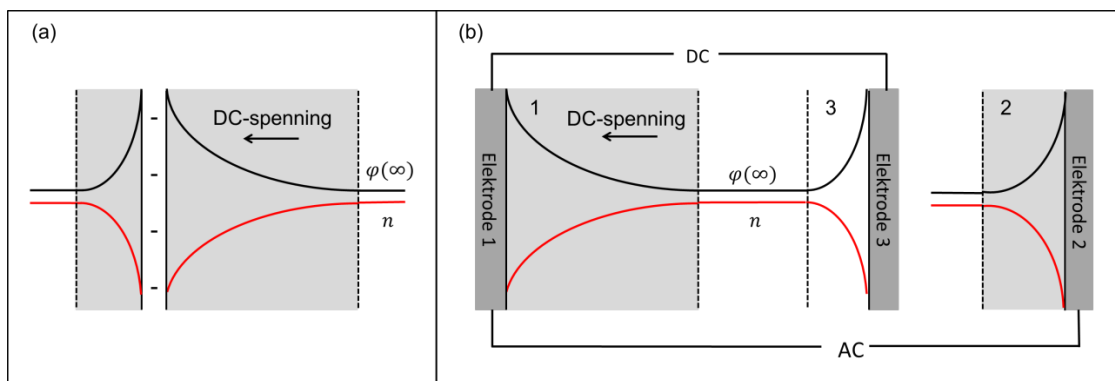
Påsett DC-spenning

For å skilje mellom dei to moglege opphava til R_2Q_2 blei det implementert eit 3-elektrodeoppsett og sett på ei DC-spenning over prøva, skildra under delkapittel 4.4.

Figur 6.2 (a) viser ei skisse av ei korngrense ved påsett DC-spenning, som fører til ein asymmetrisk geometri [28]. Effekten av DC-spenning er avhengig av størrelsen på påsett spenning, medan retninga ikkje vil spele noko rolle då det alltid vil bli målt på begge romladningslaga i ei korngrense. Effekten av påsett DC-spenning på korngrensekjernane er ukjent, men det er ikkje noko som tilseier at retninga på denne skal føre til endring i målt resistans. Det blir difor antatt at bidrag frå korngrenser, både romladningslag og korngrensekjernar, kan vere avhengig av størrelsen på påsett DC-spenning, men ikkje av retninga på denne.

Eit romladningslag mot ei overflate vil, på tilsvarende måte, kunne bli påverka av påsett spenning. Figur 6.2 (b) viser ei skisse av mogleg effekt på romladningslag ved påsett DC-spenning over tverrsnittet til prøva ved DC-spenning mellom elektrode 1 og 3, samt ei lita oscillasjonsspenning (AC) mellom elektrode 1 og 2: DC-spenninga vil føre til ein asymmetrisk geometri, med ulik uttømming av elektron i romladningslag 1 og 3, samt ulik tjuknad på desse. Reversering av DC-spenninga vil gi omvendt effekt på desse laga. Romladningslag 2 vil vere uendra, då det ikkje er påsett noko DC-spenning over denne. Impedansmålingar mellom elektrode 1 og 2 vil ha bidrag frå romladningslag 1 og 2, ikkje frå lag 3, og vil gi ulike resultat ved ulik retning på DC-spenninga tilsvarende forskjellen dette gir i lag 1.

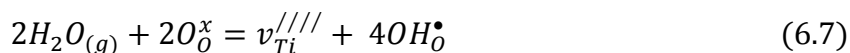
Ved IS med 3-elektrodeoppsett og påsett DC-spenning er det ein tydeleg effekt på R_2Q_2 av påsett DC-spenning, men ikkje av retning på denne. Sidan målinga er gjort mellom elektrode 1 og 2 kan impedansspektra ha bidrag frå lag 1 og 2, samt korngrensene i prøva. Dersom R_2Q_2 har opphav frå lag 1 og 2 ville reversering av påsett DC-spenning gitt ei endring i dette bidraget, som omtala over. Sidan dette ikkje er observert blir det konkludert med at R_2Q_2 har opphav frå korngrensekjernane i materialet.



Figur 6.2: Effekt av påsett DC-spenning på romladningslag i (a) korngrenser og (b) mot overflater.

6.3 Hydratisering

Endring i pH_2O gav ein transient effekt på konduktansen, G , i prøva. Ved isotherm auke i pH_2O er der først ein auke og deretter ein nedgang i G , som vist i Figur 5.14. Frå isotopskifte, omtala i avsnitt 5.2.3, er eit eventuelt bidrag frå protonleiing vist neglisjerbart. Dermed må endringa i G kome av endring i elektronkonsentrasjonen, n . Vidare ser det ut til å vere inga eller liten skilnad mellom endeleg G i våt og tørr atmosfære. Med utgangspunkt i dette blir det foreslått at innføringa av proton blir kompensert ved danning av $v_{Ti}^{///}$:



Den observerte endringa i G må ha opphav frå to prosessar med ulike tidsavhengigheiter, der prosess 1 gir auke i n , medan prosess 2 gir nedgang i n . Tidsavhengigheita til prosessane blir antatt å vere bestemt av diffusjon av involverte specie. Ved IS er det vist at G har størst bidrag frå R_2Q_2 . Dette betyr at den observerte endringa i G beskriv endring i korngrensekjernane. Tilsvarende effekt av pH_2O observert for R_2Q_2 ved skifte frå tørr til våt Ar underbygger dette. Denne målinga er gitt i Figur 5.15. Det er dermed vist ein klar effekt av pH_2O på elektronkonsentrasjonen i korngrensene til Nb-dopa TiO_2 .

For å bestemme kva som fører til den observerte effekten av pH_2O må dei to prosessane undersøkast nærare. Dei to ulike tidsavhengigheiter for prosess 1 og 2 kan, som nemnt over, ha opphav frå diffusjon av ulike specie. I tillegg kan det ha opphav frå diffusjon i ulike strukturelle delar av prøva. Det vil her bli satt opp modellar for diffusjonsavstandar,

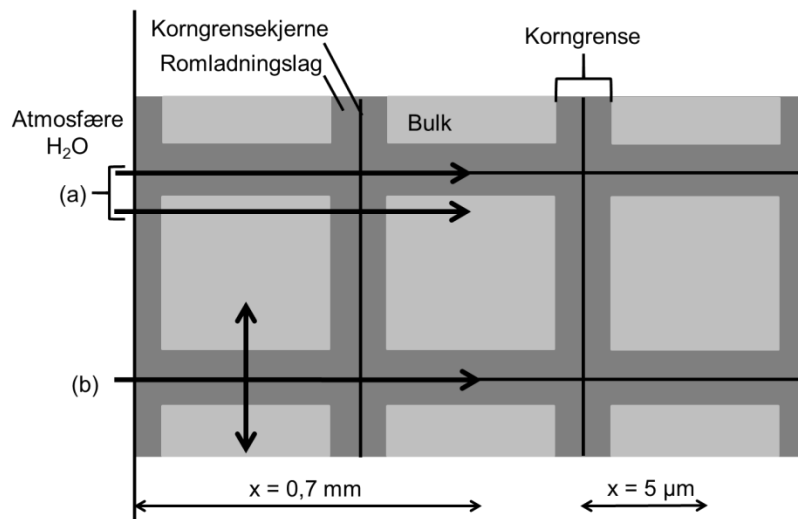
som saman med antatt likevektstider gir tilnærma verdi for diffusjonskoeffisientar og mobilitetsenergiar, D og E_u , for kvar av dei to prosessane.

Modell for diffusjonsavstandar

Diffusjon i eit keramisk materiale kan skje i ulike strukturelle delar, til dømes gjennom bulk eller langs korngrenser. Dette vil kunne gi ulike diffusjonsavstandar.

Figur 6.3 viser to ulike modellar for diffusjonsveggar ved hydratisering:

- Både prosess 1 og 2 svarar til diffusjon inn eller ut av heile prøva, gjennom bulk eller langs korngrensekjerner. Sidan prøve A har ein høg tettheit blir det antatt at der ikkje er opne porar i materialet, og diffusjonsavstanden blir satt lik halve prøvetjuknaden, $x = 0,7$ mm.
- Prosess 1 svarar til diffusjon langs korngrensekjerner, medan prosess 2 er diffusjon inn eller ut av bulk. Dette gir to diffusjonsavstandar, $x_1 = 0,7$ mm for prosess 1 og $x_2 = 5$ μm for prosess 2. x_2 er her lik halve kornstørrelsen.

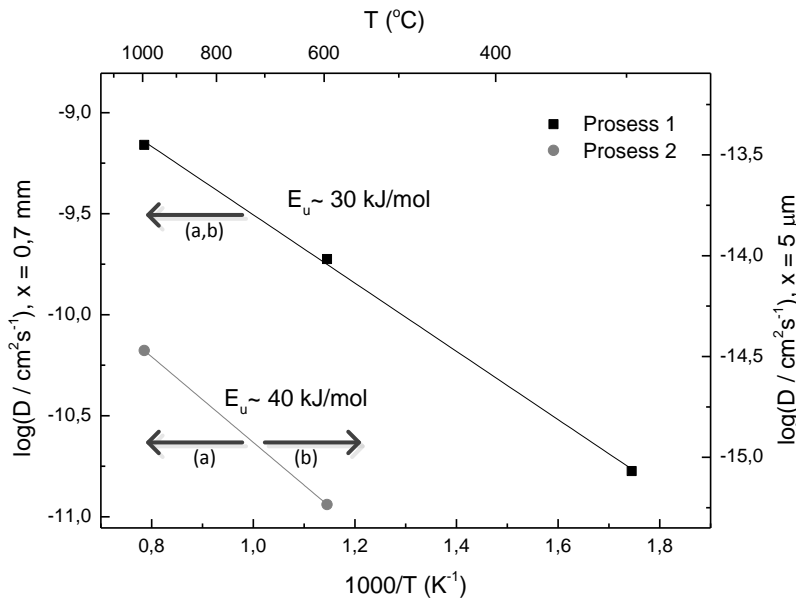


Figur 6.3: (a) Prosess 1 og 2: Diffusjon gjennom heile prøva, med $x = 0,7$ mm. (b) Prosess 1 diffusjon langs korngrenser og prosess 2 diffusjon inn eller ut av bulk, med $x_1 = 0,7$ mm og $x_2 = 5$ μm .

Tilnærma verdi for D og E_u

For å finne tilnærma verdi for D og E_u blir det antatt at prosess 1 oppnår likevekt når konduktansen er ved maksimum, ved t_1 . Prosess 2 blir antatt å vere i likevekt når konduktansen er konstant, ved t_2 . Ved å sette diffusjonsavstandane frå modell (a) og (b)

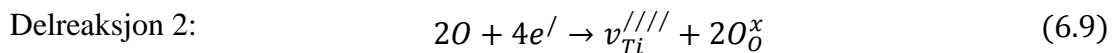
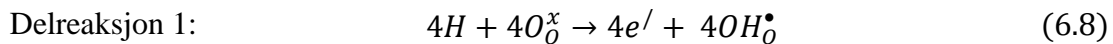
lik midlare diffusjonslengd i ein 3D kubisk krystall ved likevektstidene t_1 og t_2 blir tilnærma verdiar for diffusjonskoeffisientane funne ved $x = \sqrt{2Dt}$ [22] for diffusjon i 1D, langs korngrensekjerner eller i bulk. For diffusjon i 2D, frå korngrensekjerner og ut i bulk, blir D funne ved $x = \sqrt{4Dt}$. Oppnådde verdiar for D er gitt i Figur 6.4, med $\log(D)$ ved $x = 0,7$ mm gitt på venstre y-akse og $\log(D)$ ved $x = 5 \mu\text{m}$ på høgre y-akse. Ved lineær tilpassing er mobilitetsenergiene funne til å vere om lag 30 kJ/mol for prosess 1, samt 40 kJ/mol for prosess 2.



Figur 6.4: D og E_u , for prosess 1 og 2 ved hydratisering av prøve A etter modell (a) og (b). Venstre og høgre y-akse gir $\log(D)$ ved $x = 0,7$ mm og $5 \mu\text{m}$.

Eit mogleg senario er at det er diffusjon av molekylært vatn inn i korngrensene, som kan ha ein høg mobilitet langs korngrensekjerner [85]. Denne prosessen vil derimot ikkje gi noko todelt prosess for diffusjon inn i korngrensekjernane og blir difor utelukka.

Med utgangspunkt i beskrivinga av liknande effekt ved endring i pH_2O [86] blir det foreslått at innføring av H_2O kan uttrykkast ved:

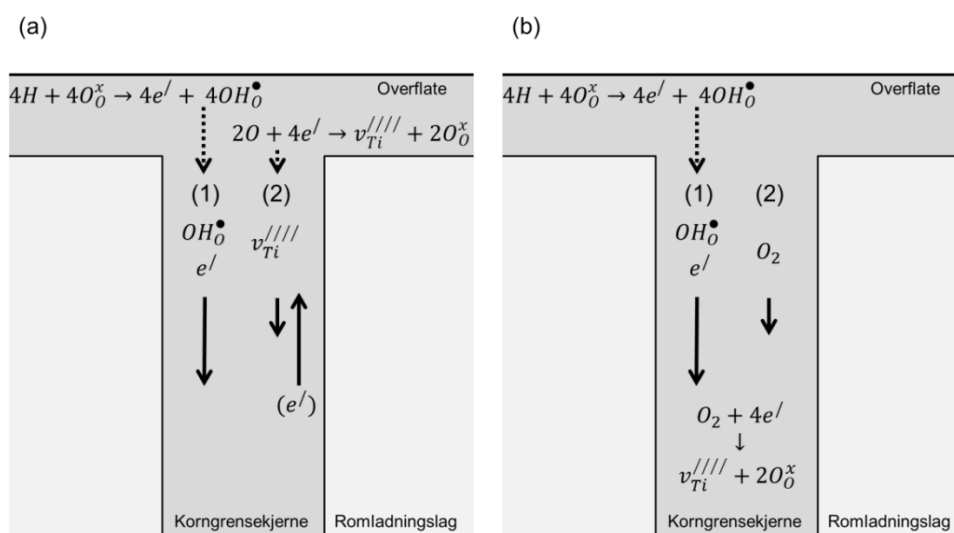


Innføring av proton i korngrensekjernen blir her først kompensert av elektron, som over tid blir erstatta av $v_{Ti}^{////}$. Vidare må då prosess 1 vere diffusjon av specier involvert i delreaksjon 1, med $E_u \sim 30$ kJ/mol. Dersom delreaksjon 1 finn stad på overflata vil

elektron og proton diffundere inn i materialet. Elektronerna har, som omtala i avsnitt 3.1.2, ein høg mobilitet. Derimot vil diffusjon av proton ha ein lågare mobilitet. Mobilitetsenergien til proton i Fe-dopa TiO_2 er rapportert til $E_u = 58 \text{ kJ/mol}$ [48], som er forholdsvis lik verdien funne her. Det er viktig å ta med i betraktning at det her kan vere snakk om diffusjon langs korngrenser, som er vist å kunne ha lågare mobilitetsenergi enn diffusjon i bulk. Dette er til dømes rapportert i ref. [87], der det blir tileigna diffusjon langs heile korngrensa, og i ref. [88], der det er snakk om diffusjon lang korngrensekjernen.

Prosess 2 vil på tilsvarande måte vere gitt av diffusjon av specier i delreaksjon 2. Eit mogleg specie er då $v_{\text{Ti}}^{////}$. Diffusjon av $v_{\text{Ti}}^{////}$ har ein rapportert $E_u = 167 \text{ kJ/mol}$ [52]. Dette er ein mykje høgare mobilitetsenergi enn den funne for prosess 2, $E_u \sim 40 \text{ kJ/mol}$. Det kan tenkast at den låge verdien også kjem som følgje av diffusjon langs korngrensekjernane. Derimot kan det ikkje stemme overeins med diffusjon av $v_{\text{Ti}}^{////}$ i bulk, eller frå bulk og inn i korngrensekjernane. Eit anna mogleg specie er molekylært oksygen, som kan tenkast å diffundere inn lang korngrensekjernane, for deretter å danne $v_{\text{Ti}}^{////}$.

Frå dette kan det settast opp to modellar for hydratisering av prøva, (a) og (b). Begge modellane har to prosessar med diffusjon inn langs korngrensekjernane. Modellane er presentert i Figur 6.5: (a) Begge delreaksjonar tek stad i overflata av prøva eller (b) delreaksjon 1 tek stad i overflata, medan delreaksjon 2 tek stad langs heile korngrensekjernen.



Figur 6.5: Modellar for hydratisering av korngrensekjernane i Nb-dopa TiO_2 .

Figur 5.15 viser også ein tydeleg effekt av pH_2O på romladningslaga, R_1Q_1 . Auke i pH_2O fører først til ein nedgang i R_1 , som for R_2 . Vidare endring i R_1 kan ikkje bestemmast frå målinga, då usikkerheita er større enn endring funne frå tilpassinga. Resultata tyde på at diffusjon av proton og elektron, prosess 1, skjer om lag like raskt i både korngrensekjernar og romladningslag. Innføring av $v_{Ti}^{///}$, prosess 2, skjer derimot raskare i korngrensekjernane enn i romladningslaga.

Delreaksjon 2, for hydratisering av prøva, er identisk med reaksjonen gitt i (6.2), for oksidering av prøva. Frå aktiveringsenergiene funne for reaksjon (6.2) blei det konkludert med at denne reaksjonen skjer raskare i korngrensekjernane enn i romladningslag. Dermed støttar konklusjonane frå diskusjon av pO_2 - og pH_2O -avhengigheiter opp om kvarandre.

6.4 Fotokatalytisk aktivitet

Frå endring i konsentrasjonen av metylenblått [MB], presentert i Figur 5.22, Figur 5.23 og Figur 5.24, er det tydeleg større avfarging med UV-lys enn utan UV-lys i alle utførte forsøk. Avfarginga blir i dette arbeidet kvantifisert ved differansen mellom hastigheitskonstanten for endring i [MB] med og utan UV-lys, k_{FK+UV} . Verdier for desse er gitt i Tabell 5.4.

Frå oppnådde verdier for k_{FK+UV} er det tydeleg at det er ei betydelig usikkerheita i resultat, då det er opp til ei dobling av verdier for k_{FK+UV} for målingar med same prøve, mellom ulike syklusar og forsøk. På tross av den store usikkerheita er det tydeleg større avfarging med tynnfilmprøvene enn med prøve D, som er ein keramisk bulkprøve. Dette kan tyde på at tynnfilmene har ein høgare fotokatalytisk aktivitet enn bulkprøva. Derimot kan det på bakgrunn i desse målingane ikkje skiljast mellom dei ulike tynnfilmene. Dermed kan det heller ikkje konkluderast noko med omsyn på hypotesen for dette arbeidet, der defektstrukturen i overflata av TiO_2 blir foreslått å spele ei viktig rolle for den fotokatalytiske aktiviteten til materialet.

Verdien for hastigheitskonstanten k_{UV} funne for referanseprøva av alumina er også av same størrelsesorden som verdiane oppnådd for prøvene av TiO_2 . Dette kan tyde på at bidraget frå direkte avfarging med UV-lys er av betydeleg størrelse i dette oppsettet. Eit anna alternativ er at referanseprøva av alumina er fotokatalytisk aktiv, men dette blir sett på som lite truleg då ein fotokatalytisk effekt av alumina ikkje er rapportert tidlegare.

Det fotokatalytiske bidraget er dermed for lite til å vere dominerande i desse målingane. Dette kan enten kome av at den fotokatalytiske aktiviteten til prøvene er låg, eller at oppsettet ikkje eignar seg for å gi ein målbar avfarging frå fotokatalyse. For å undersøke om det kan forventast å ha målbar fotokatalytisk avfarging i dette oppsettet, kan berekna fotonutbytte η samanliknast med verdiar frå litteratur. Wark et al. [89] og Song et al. [3] rapporterer om $\eta = 0,02 - 0,10 \%$ for tynnfilmar av TiO_2 . Oppnådd fotonutbytte i dette arbeidet ligg innanfor desse rapporterte verdiane. Dermed kan dei ulike prøvene framleis ha betydeleg fotokatalytisk aktivitet, men på grunn av oppsettet er det vanskeleg å kvantifisere denne.

Vurdering av oppsettet brukt i dette arbeidet

Det vil her bli presenter fleire faktorar som tyder på at oppsettet brukt i dette arbeidet ikkje er velegna til måling av fotokatalytisk reinsing av MB i vatn.

UV-lampen

Det store bidraget frå direkte avfarging av MB med UV-lys, k_{UV} , kan ha opphav frå direkte absorpsjon av foton i MB-molekyl. UV-lampen brukt i desse målingane er vist å ha ein høg arealspesifikk effekt (25 mW/cm^2 ved $\lambda < 413 \text{ nm}$), samanlikna med lampar brukt av til dømes Song et al. (2 mW/cm^2) [3]. Dette kan vere grunnen til at bidraget frå direkte avfarging er av betydeleg storleik. Frå dette blir det foreslått at UV-lampen nytta her ikkje eignar seg til karakterisering av fotokatalytisk avfarging av metylenblått med oppsettet nytta i dette arbeidet.

UV-VIS spektrofotometer

Som vist i delkapittel 5.3 er det store variasjonar i målt A_0 og k_B i ulike forsøk. Dette gjer det svært vanskeleg å samanlikne den fotokatalytiske effekten til ulike prøver. Desse variasjonane kan ha opphav frå elektronisk feil i spektrofotometeret eller feil i nytta programvare, omtala i avsnitt 5.3.3 og i Vedlegg B.

Andre parameterar

Det er mange moglege opphav til forskjellar i fotokatalytisk aktivitet mellom ulike målingar og prøver av TiO_2 . Nokre av faktorane som spelar inn er nemnt under avsnitt 3.3.1. Dette oppsettet gjer det vanskeleg å kontrollere alle desse, til dømes temperatur og oksygeninnhald i løysinga. I tillegg kan ulike parameterar variere ved ulik utføring av målingane. Til dømes vil mengd MB i rør og adsorbert på veggjar i målecella kunne

påverke resultatet. Denne parameteren vil kunne vere avhengig av tid mellom målingar og reinsing av systemet mellom desse.

pH i løysinga er også ein faktor som er vist å spele inn på den fotokatalytiske aktiviteten [67]. Denne blei ikkje målt, men blir antatt å vere lik for alle forsøka, med pH ~ 7 , då det er brukt den same løysinga av metylenblått i alle desse. I tillegg blir pH antatt å vere konstant gjennom målinga, som rapportert av Wu et al. [90].

6.5 Fotoindusert superhydrofilitet

Det er gjennom måling av kontaktvinkelar, θ , vist ein tydeleg forskjell i fotoindusert superhydrofilitet, FSH, mellom ulike prøver. Ein tydeleg trend er at alle krystallinske tynnfilar viser ein betydeleg forskjell i θ før og etter UV-bestråling, $\Delta\theta$. Den tydelege effekten av UV-bestråling er interessant med omsyn på begge modellane presentert i delkapittel 3.4, då desse koplar FSH til hypotesen for dette arbeidet. Det blir her tatt utgangspunkt i at begge dei to modellane stemmer, noko som inneber at θ både er avhengig av ureiningar og av ei konsentrasjonen av OH-på overflata.

θ_0 kan gi informasjon om tilstand før UV, men forskjellane blir hovudsakleg tillagt forskjell i ruheit [14]. Dersom målte θ_0 derimot kan samanliknast med resultat oppnådd frå til dømes AFM, kan det moglegvis bestemmast om noko av forskjellen har opphav frå forskjellar i konsentrasjonen av OH-grupper på overflata. Vidare kan $\Delta\theta$ ved UV-bestråling brukast til å finne forskjellen i fotokatalytisk effekt mellom ulike prøver, ved bevisst ureining av overflata. Ved kontrollbart reine overflater vil derimot $\Delta\theta$ kunne gi informasjon om endring i konsentrasjonen av OH-grupper.

Ei slik karakterisering krev ein betre kontroll av vilkåra som kan påverke eigenskapane. Til dømes kan oppbevaring av prøvene før forsøk spele ei viktig rolle, både på θ_0 og på $\Delta\theta$. Også enkeltstøvkorn på overflata kan påverke kontaktvinkelen betydeleg. Støvkorn blir rekna som hovudårsaka til store usikkerheiter i θ for enkelte målingar, oppgitt i Figur 5.26. Metodar for betre kontroll av vilkåra, samt forslag til utføring av vidare karakterisering, vil bli omtalt i delkapittel 6.7.

Gjennom måling av kontaktvinkel er det vist tydeleg forskjell mellom ulike tynnfilar, også mellom dei som er undersøkt med omsyn på fotokatalytisk aktivitet ved avfarging av MB. Dette kan tyde på at måling av kontaktvinkel kan vere ei betre tilnærming til karakterisering av fotokatalytisk aktivitet. Forlag til dette vil presenterast i delkapittel 6.7.

6.6 Oppsummerande betraktningar

Modellar for korngrenser i polykrystallinsk Nb-dopa TiO₂

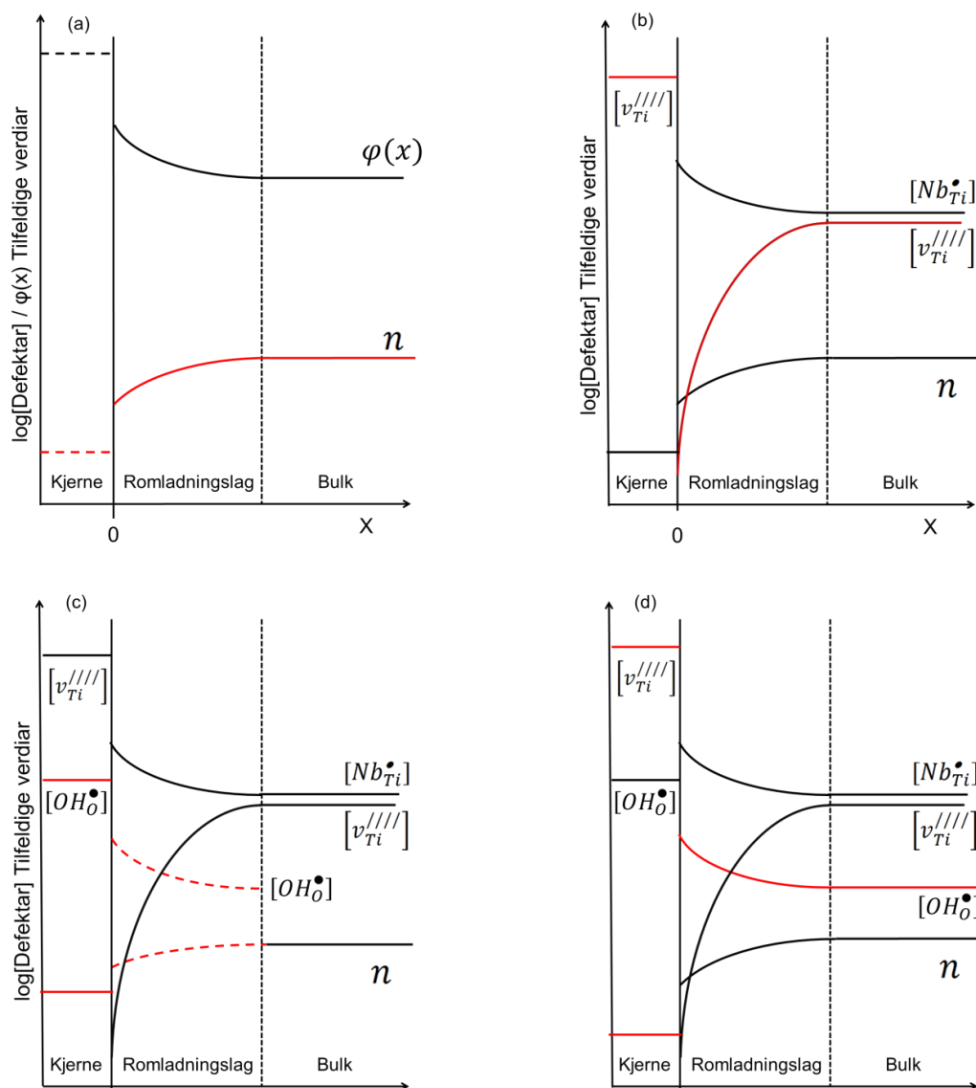
Med utgangspunkt i romladningsteori og resultat frå impedansspektroskopi, IS, vil det her bli foreslått ein for Nb-dopa TiO₂. Ved IS er det vist at resistansen i prøve A har bidrag frå romladningslag, og at resistansen i desse er mykje større enn rapportert resistans i bulk [49]. Frå romladningsteorien er det vanleg å anta at mobiliteten til ladningsberarane er lik i romladningslag og bulk. Dermed må den målte forskjellen i resistans kome av ein vesentleg lågare elektronkonsentrasjonen i romladningslaga enn i bulk. Ein slik uttømming av elektron gir igjen informasjon om det elektrostatiske potensialet, $\varphi(x)$, i romladningslaget. Dette er avhengig av ladninga til korngrensekjernen. Ein uttømming av elektron i romladningslaget stemmer overeins med ein modell av korngrenser der kjernen har ein negativ ladning, som gir ein positivt elektrostatisk potensialforskjell, $\Delta\varphi(x)$, mellom romladningslaga og bulk. Ein illustrasjon av dette er gitt i Figur 6.6 (a). Dette vil, frå formel (2.39), gi uttømming av negative defektar og opphoping av positive defektar i romladningslaga. Dermed vil det vere ein uttømming av $v_{Ti}^{///}$ og ein opphoping av Nb_{Ti}^{\bullet} i desse, samt av OH_O^{\bullet} dersom materialet er i våt atmosfære. Ein opphoping av Nb_{Ti}^{\bullet} , samt uttømming av e^{-} og $v_{Ti}^{///}$, kan finnast igjen i modellen for romladningslaga gitt av Ikeda og Chiang [55].

Ein negativ korngrensekjerne kan kome av eit underskot av kationion eller eit overskot av anion. Det er naturleg å tenke seg at det ved strukturell tilpassing mellom to korn er meir gunstig med vakansar enn interstitielle, og at korngrensekjernen dermed vil ha ein høg konsentrasjon av kationvakansar, $v_{Ti}^{///}$. Figur 6.6(b) viser ein illustrasjon av foreslått defektstruktur i korngrensa, med $v_{Ti}^{///}$ og Nb_{Ti}^{\bullet} antatt som dominerande defektar i bulk. Frå IS i tørr O₂ ved RT er det ved mursteinsmodellen funne ein gjennomsnittleg tjuknad på korngrensekjerner og romladningslag på om lag 1 og 10 nm, som gir ein total korngrensetjuknad på ~ 20 nm.

Ein negativ kjerne vil føre til eit høgt elektrisk potensial i denne. Konsentrasjonen av elektron i kjernen vil difor vere svært låg. Dette vil igjen gi ein høg resistans på tvers av korngrensekjernen, noko som stemmer godt med det høge resistansbidraget R_2 , som blir tileigna korngrensekjernane.

Hydratisering av korngrensene er diskutert i detalj i delkapittel 6.3. Her vil denne prosessen settast i samanheng med defektstrukturen. Figur 6.6 (c) gir foreslått

defektstruktur etter delreaksjon 1, der innføring av proton også gir ein auke i elektronkonsentrasjonen, både i korn grensekjernen og i romladningslaga. Det må understreka at defektkonsentrasjonane i figuren har tilfeldige verdiar. Figur 6.6 (c) gir foreslått defektstruktur etter innføringa av titanvakansar som kompenserande defekt. Desse modellane er laga med utgangspunkt i at korn grensekjernen etter oppnådd likevekt har same effektiv ladning i tørr og våt O_2 .



Figur 6.6: Illustrasjon av (a) elektrostatisk potensial, $\varphi(x)$, i korn grenser i Nb-dopa TiO_2 og foreslått tilsvarende defektstruktur i (b) tørr O_2 . Defektstruktur ved auka pH_2O (c) etter delreaksjon 1 og (d) etter delreaksjon 2.

Innan fotokatalytisk reinsing av vatn med Nb-dopa TiO_2 som fotokatalysator er det 3 typar grenseflater av spesiell interesse: Korngrenser, grenseflater mellom TiO_2 og vatn og grenseflater mellom TiO_2 og Pt-partiklar. Karakitsou og Verykios [57] har vist at donordopa TiO_2 vil ha ein uttømming av elektron i grenseflater mot både Pt og vatn. Dermed er det elektrostatiske potensialet i desse grenseflatene kvalitativt likt potensialet i korngrensemodellen foreslått over. Sidan dette potensialet bestemmer konsentrasjonen av ulike defektar blir det her foreslått at denne defektmodellen kan overførast frå romladningslaga i korngrensene til romladningslaga mot Pt og vatn.

Bidrag frå korngrensekjerner i impedansspektroskopi

Impedansspekter oppnådd ved låge temperaturar viser to bidrag i serie, der bidraget ved låge frekvensar er blitt tileigna korngrensekjerner i materialet. Eit eige bidrag frå korngrensekjernane er ikkje rapportert tidlegare. Her vil det bli gitt ein breiare diskusjon rundt oppnådde resultat for dette bidraget, R_2Q_2 .

Impedansspekter frå keramiske materiale blir vanlegvis tolka ved hjelp av mursteinsmodellen, omtala i avsnitt 2.4.4. Denne tek utgangspunkt i at den dielektriske konstanten, ϵ_r , er lik i heile prøva og ved alle temperaturar. Sidan korngrensekjerner per definisjon er strukturelt annleis enn romladningslag og bulk vil desse også kunne ha andre verdiar for ϵ_r . Dette må takast med i betraktning ved tolking av resultat frå impedansspektroskopi.

Resistansen og kapasitansen til korngrensekjernane er vist å ha ein eksponentiell nedgang ved auke i oscillasjonsspenninga, som vist i Figur 5.17 (c). Sidan resistansbidraget frå korngrensekjernane er vist å vere dominerande vil tilnærma alt spenningsfall finne stad over desse. Det gjennomsnittlege spenningsfallet over kvar korngrensekjerne, V_{kjerne} , kan uttrykkast ved ei omskriving av likning (2.45):

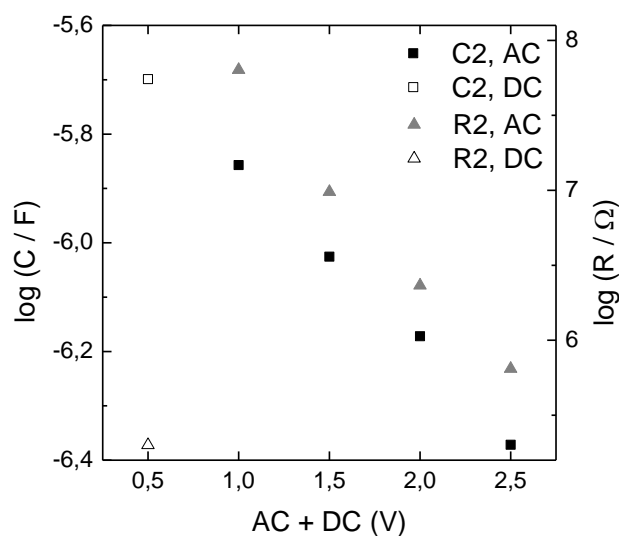
$$V_{kjerne} = \frac{VR_{kjerne}}{n(R_b + R_{RL} + R_{kjerne} + R_e)} \quad (6.10)$$

Ved ei spenning på 0,5 V over prøva vil spenningsfallet over ein korngrensekjerne dermed vere på $V_{kjerne} \sim 4$ mV. Eit tilsvarende spenningsfallet over eit romladningslag blir antatt å vere for lite til å gi ein målbar endring i dette [28]. Korngrensekjernane er betrakteleg tynnare enn romladningslaga, noko som fører til eit høgare elektrisk felt over desse ved same spenningsfall.

Kapasitans

Mursteinsmodellen tileignar den observerte nedgang i kapasitansen ved auka spenning til ein auke i tjuknaden til korngrensekjernane. Ved høvesvis 1 og 2,5 V oscillasjonsspenning, samt $\epsilon_r \sim 90$ [38], gir dette ein tjuknad på 0,7 og 1,9 nm per korngrensekjerne. Sidan målt kapasitans er avhengig av den dielektriske konstanten, ϵ_r , må ϵ_r for korngrensekjernane vere kjent for at tjuknaden skal kunne bestemmast meir nøyaktig. Det må også vurderast om ϵ_r vil vere lik under alle vilkår, som temperatur og atmosfære.

Det er også interessant å sjå kva effekt påsett DC-spenning har på kapasitansen. Figur 6.7 viser verdier for R_2 og C_2 funne ved ulike spenningar. Verdier ved 0,5 V DC-spenning er også inkludert. Kapasitansen ved 0,5 V DC-spenning passar svært godt inn i den tilsynelatande eksponentielle avhengigheita mellom kapasitansen og påsett spenning. Det må derimot poengterast at den same kapasitansen blei målt ved 5 V påsett spenning, noko som ikkje stemmer overens med den observerte trenden. Ved 0,5 – 5 V DC-spenning gir mursteinsmodellen ein tjuknad på 0,4 nm. Kva som er opphavet til forskjellen i kapasitans mellom målingar med påsett DC-spenning og målingar berre med oscillasjonsspenning er uvisst.



Figur 6.7: Verdier for R_2 og C_2 ved påsett 0,5 DC-spenning, samt ved 1 V - 2,5 V oscillasjonsspenning (AC).

Resistans

Som vist er det også ein stor nedgangen i resistansbidraget R_2 ved auka oscillasjonsspenning, tilsvarende to størrelsesordenar ved auke frå 1 V til 2,5 V. Verdiane funne for kapasitansen tyder på at korngrensekjernane er tjukkare ved høgare spenning, noko som utelukkar at nedgangen i resistansbidraget kjem av ein nedgang i tjuknaden. Det er derimot mogleg at nedgangen i resistansen har opphav frå auke i elektronkonsentrasjon, n .

I Figur 6.7 er verdien for resistansbidraget ved påsett 0,5 V DC-spenning inkludert. Dette resistansbidraget er lågare enn ved 1 – 2,5 V oscillasjonsspenning. Ein auke til 5 V DC-spenning gir ingen ny nedgang i R_2 . Det kan dermed virke som dette er det lågaste oppnåelege resistansbidraget under desse vilkåra, og at elektronkonsentrasjonen har nådd eit mettingsnivå.

Det vil her bli foreslått ein modell som kan beskrive denne observasjonen, ved å betrakte den karakteristiske frekvensen, ω_0 . ω_0 speglar tida det tar å gjere endringar i korngrensekjernane. Sidan ω_0 er høgare ved høgare oscillasjonsspenning, gitt i Figur 5.17 (d), vil innføringa av elektron gå raskast ved 2,5 V enn ved 1 V. Ved oscillasjonsspenning vil elektron oscillere fram og tilbake i materialet, og ω_0 vil avgjere om elektron rekk å nå mettingsnivået for elektronkonsentrasjon i korngrensekjernen. For DC-spenning er det dermed ikkje noko tidsavgrensande faktor for innføring av elektron, noko som gjer at elektronkonsentrasjonen kan nå mettingsnivået allereie ved 0,5 V.

6.7 Vidare arbeid

I dette arbeidet er det presentert modellar for defektstrukturen i korngrenser i Nb-dopa TiO_2 , der korngrensekjernane har ein høg konsentrasjon av titanvakansar og at det i våt atmosfære og låge temperaturar blir innført proton i desse. Modellane er kvalitative, og vidare undersøking er naudsynt for å kunne bestemme kvantitative verdiar for dei ulike konsentrasjonane. Ei utfordring med omsyn på dette er dei lange likevektstidene for materialet. Dei eksperimentelle resultata gitt her indikerer at diffusjonshastigheita er høgast langs korngrensekjernane. Det bør difor vurderast om vidare leiingsevne målingar på keramiske materiale bør gjerast på prøver med ein kornstørrelse i nanoregimet. Dette vil gi kortare diffusjonslengd i bulk og dermed lågare likevektstider. I tillegg vil ein høgare porøsitet også kunne føre til lågare likevektstider.

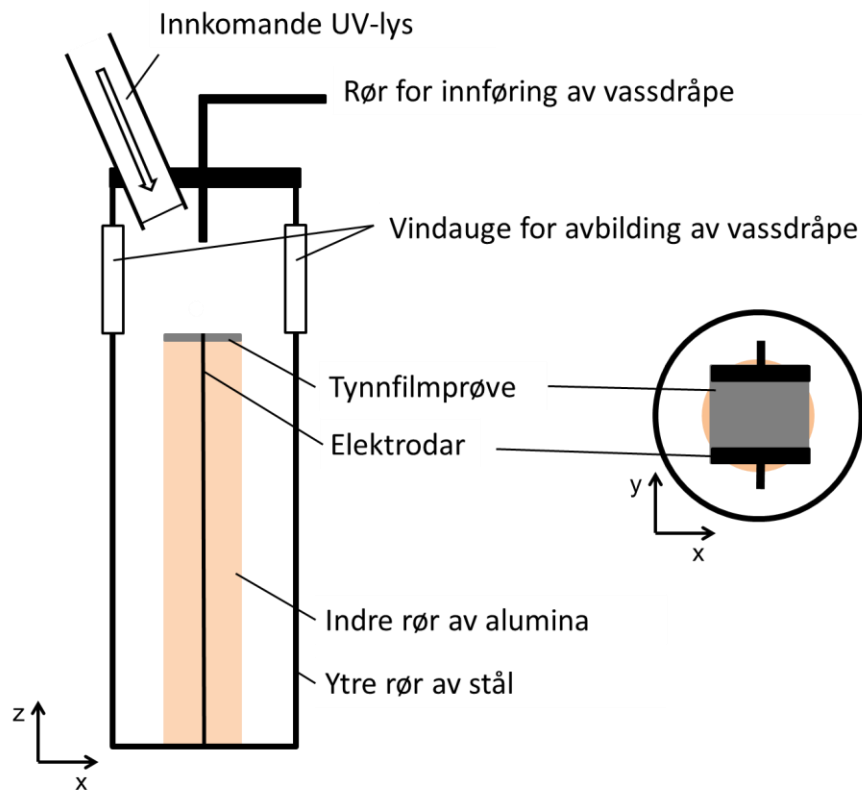
Ei anna tilnærming er å gjere leiingsevne målingar på tynnfilmprøver. Dette vil føre til ein betydeleg nedgang i likevektstida. I tillegg vil overflata vere ein betydeleg større del av prøva, noko som føre til at desse målingane kan gi informasjon om leiingsevna og defektstrukturen i denne. Implementere av jording av overflata vil kunne gi ytterlegare informasjon om leiingsevna i denne.

Forslag til oppsett for kopling av defektstruktur og fotokatalytisk aktivitet

For å bestemme den fotokatalytiske aktiviteten til ulike prøver av TiO_2 , samt kople denne til defektstrukturen i overflata, er det naudsynt å implementere eit nytt oppsett. Det vil her bli presentert eit forslag til dette. Målet er å kunne knyte resultat frå leiingsevne målingar, fotokatalytisk aktivitet og fotoindusert superhydrofilitet saman ved å utføre desse målingane under så like vilkår som mogleg. Dette kan gjerast ved å utføre alle målingar på same prøve, samt kontrollere både temperatur og atmosfære under alle forsøk. Det blir tatt utgangspunkt i vidare bruk av ei ProbostatTM målecelle, modifisert for å kunne utføre alle målingar i denne. Eit forslag til modifisert målecelle er skissert i Figur 6.8. For å kontrollere UV-strålinga i oppsettet må det ytre røret vere av eit materiale som stoppar UV-lys, til dømes stål. Det må vere to vindauger i dette røret, for måling av kontaktvinkel, samt påkopling av UV-kjelde og rør for innføring av vassdråpe. Leiingsevna kan målast kontinuerleg under alle forsøka.

Tynnfilmprøva, med elektrodar, plasserast i målecella og varmast opp for å fjerne moglege organiske ureiningar. Systemet kjølast ned til romtemperatur før innføring av vassdråpe og måling av kontaktvinkelen før UV-bestråling. Deretter kan UV-kjelda settast på og kontaktvinkelen målast kontinuerleg over tid. Endring i kontaktvinkel vil no kunne tileignast endring i overflatestrukturen. Dette forsøket kan gjentakast ved ulik pH_2O , for å knyte endringa til mengd proton på overflata. Før vidare forsøk må prøva haldast i mørket til kontaktvinkelen atter har same verdi som før bestrålinga.

Den fotokatalytiske aktiviteten vil også bestemmast ved måling av kontaktvinkel, men denne gangen utført etter bevisst ureining av prøveoverflata. Dette kan gjerast ved å opne målecella og påføre eit lag med organisk materiale på prøva før målecella blir lukka igjen. Gjentatt måling av endring i kontaktvinkel ved UV-bestråling vil no kunne koplast direkte til fotokatalyse, og tida før endring i kontaktvinkelen vil spegle den fotokatalytiske aktiviteten til prøva.



Figur 6.8: Skisse av modifisert målecelle, foreslått for vidare arbeid.

Karakterisering av bidrag frå korn grensekjerner ved impedansspektroskopi

Tolkinga av resultat frå impedansspektroskopi er i dette arbeidet gjort ved mursteinsmodellen. Det er derimot usikkert om denne kan nyttast på resistansbidrag frå korn grensekjerner, omtala i 6.6, då desse er strukturelt ulike frå det resterande materialet. Det er difor naudsynt med ein modell som tek dette i betraktning. Eigenskapane til bidraget frå korn grensekjernane treng vidare karakterisering. Ein av desse er effekten av påsett spenning, både på resistans, kapasitans og karakteristisk frekvens. Ein metode for karakterisering av effekten på resistansbidraget er ved voltametri, både lineær og syklisk. Dette vil derimot ikkje skilje mellom endring i resistivitet og endring i tjuknaden. Det blir difor foreslått å kombinere voltametri med impedansspektroskopi utført med eit spekter av oscillasjonsspenningar, til dømes frå 0,05 – 3 V. I tillegg kan det gjerast målingar som kombinere desse direkte, utført med eit spekter av ulike DC-spenningar påsett ved impedansspektroskopi, som utført i dette arbeidet.

7. KONKLUSJON

I dette arbeidet er det utført elektrisk og strukturell karakterisering av keramiske prøver av 1at% Nb-dopa TiO_2 med rutil krystallstruktur. Det er gjort forsøk med avfarging av metylenblått i løysing, for å bestemme den fotokatalytiske aktiviteten til tynnfilm av udopa og Nb-dopa TiO_2 . I tillegg er det gjort målinger av fukteeigenskapane til tynnfilmene før og etter UV-bestråling.

På bakgrunn av det eksperimentelle arbeidet er det slått fast at Nb-dopa TiO_2 er elektronisk leiande, med eit neglisjerbart resistansbidrag frå bulk. Det blir foreslått ein defektstruktur i bulk med niob på titanplass og titanvakansar som dominerande defektar, samt elektron og proton som minoritetsdefekt.

Impedansspektroskopi skil tydeleg mellom to signifikante bidrag i serie. Desse blir tileigna romladningslag (R_1Q_1) og korngrensekjerner (R_2Q_2) i materialet. Eit eige bidrag frå korngrensekjernane er ikkje rapportert tidlegare. Teorien for forståinga av desse målingane er heller ikkje utvikla. Bidraget frå korngrensekjernane krev ei utviding av mursteinsmodellen då denne bygger på strukturell likskap i dei ulike bidraga, noko som ikkje er tilfelle for korngrensekjernane.

På bakgrunn av leiingsevne målingane blir det foreslått ein korngrensemodell for Nb-dopa TiO_2 , der korngrensekjernane er negativt ladde. Den negative ladninga blir tileigna ein høg konsentrasjonen av titanvakansar, som blir underbygd av den observerte $p\text{O}_2$ -avhengigheit til resistansbidraget, $R_2 \propto p\text{O}_2^{1/4}$. Den negative korngrensekjernen blir kompensert av effektivt positivt ladde romladningslag.

Endring i pH_2O gav ein transient effekt på leiingsevna til materialet, som blei tolka til å spegle ein todelt diffusjonsprosess. På bakgrunn av berekna mobilitetsenergiar, samt endringar i resistansbidraga er det foreslått ein modell for hydratisering av korngrensene: Ved auke i pH_2O er det først ei innføring av proton og elektron, med diffusjon av proton langs korngrensene som hastigheitsbestemmande prosess. Over tid vil derimot titanvakansar ta over for elektronane som kompenserande defekt, med diffusjon av titanvakansar som hastigheitsbestemmande prosess, først langs korngrensekjerner og deretter ut i romladningslag og bulk. Dei eksperimentelle resultata tydar dermed på at Nb-dopa TiO_2 , ved låge temperaturar og i våt atmosfære har proton kompensert av titanvakansar i korngrensekjernane.

7. Konklusjon

Den fotokatalytisk aktiviteten til ulike prøver blei kvantifisert ved hastigheitskonstanten, k , til avfarging av metylenblått med og utan UV-bestråling. Det er ikkje vist noko tydeleg skilnad mellom den fotokatalytiske aktiviteten til ulike tynnfilmav TiO_2 og resultata verken avkreftar eller bekreftar effekten av hydratiserte titanvakansar på dei fotokatalytiske eigenskapane til TiO_2 . Derimot er det vist store skilnadar i fotoindusert superhydrofilitet mellom ulike prøver og vidare arbeid kan knyte dette til defektstrukturen i overflata til Nb-dopa TiO_2 , samt til fotokatalytisk aktivitet.

Resultata oppnådd i dette arbeidet gir ny innsikt i defektstrukturen i korngrensene til rutil Nb-dopa TiO_2 . Dette kan igjen gi ei djupare forståing av opphavet til den høge fotokatalytiske aktiviteten rapportert for dette materialet.

REFERANSELISTE

- [1] WHO. *Economic and health effects of increasing coverage of low cost household drinking-water supply and sanitation interventions to countries off-track to meet MDG target 10*; 2007. Report No.: WHO/SDE/WSH/07/05.
- [2] Malato, S., Fernández-Ibáñez, P., Maldonado, M. I., Blanco, J., Gernjak, W. *Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends*. Catalysis Today. 2009;147(1):1-59.
- [3] Song, X.-M., Wu, J.-M., Yan, M. *Photocatalytic degradation of selected dyes by titania thin films with various nanostructures*. Thin Solid Films. 2009;517(15):4341-7.
- [4] Nowotny, M. K., Sheppard, L. R., Bak, T., Nowotny, J. *Defect Chemistry of Titanium Dioxide. Application of Defect Engineering in Processing of TiO₂-Based Photocatalysts*. The Journal of Physical Chemistry C. 2008;112(14):5275-300.
- [5] Houas, A., Lachheb, H., Ksibi, M., Elaloui, E., Guillard, C., Herrmann, J.-M. *Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water*. Applied Catalysis B: Environmental. 2001;31(2):145-57.
- [6] Bjørheim, T. S., Kuwabara, A., Norby, T. *Defect chemistry of rutile TiO₂ from ab initio calculations*. Submitted, The Journal of Physical Chemistry C. 2012.
- [7] Bard, A. J. *Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements*, vol 6 Dekker; 1976.
- [8] Khataee, A. R., Kasiri, M. B. *Photocatalytic degradation of organic dyes in the presence of nanostructured titanium dioxide: Influence of the chemical structure of dyes*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 2010;328(1-2):19.
- [9] Matsunaga, T., Tomoda, R., Nakajima, T., Wake, H. *Photoelectrochemical sterilization of microbial cells by semiconductor powders*. FEMS Microbiology Letters. 1985;29(1-2):211-4.
- [10] Dalrymple, O. K., Stefanakos, E., Trotz, M. A., Goswami, D. Y. *A review of the mechanisms and modeling of photocatalytic disinfection*. Applied Catalysis B: Environmental. 2010;98(1-2):27-38.
- [11] Nowotny, J., Bak, T., Nowotny, M. K., Sheppard, L. R. *Titanium dioxide for solar-hydrogen I. Functional properties*. International Journal of Hydrogen Energy. 2007;32(14):2609-29.

- [12] Bjørheim, T. S., Kuwabara, A., Mohn, C. E., Norby, T. *Defects at the (1 1 0) surface of rutile TiO₂ from ab initio calculations*. International Journal of Hydrogen Energy. 2012.
- [13] Norby, T. *Proton Conduction in Solids: Bulk and Interfaces*. MRS Bulletin. 2009;34(12):6.
- [14] Hashimoto, K., Irie, H., Fujishima, A. *TiO₂ Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects*. Japanese Journal of Applied Physics. 2010;144(19):7.
- [15] Wang, R., Hashimoto, K., Fujishima, A., Chikuni, M., Kojima, E., Kitamura, A., Shimohigoshi, M., Watanabe, T. *Light-induced amphiphilic surfaces*. Nature. 1997;388(6641):431-2.
- [16] Zubkov, T., Stahl, D., Thompson, T. L., Panayotov, D., Diwald, O., Yates, J. T. *Ultraviolet Light-Induced Hydrophilicity Effect on TiO₂(110)(1×1). Dominant Role of the Photooxidation of Adsorbed Hydrocarbons Causing Wetting by Water Droplets*. The Journal of Physical Chemistry B. 2005;109(32):15454-62.
- [17] Simonsen, M. E., Li, Z., Søgaaard, E. G. *Influence of the OH groups on the photocatalytic activity and photoinduced hydrophilicity of microwave assisted sol-gel TiO₂ film*. Applied Surface Science. 2009;255(18):8054-62.
- [18] Mills, A., Crow, M. *In Situ, Continuous Monitoring of the Photoinduced Superhydrophilic Effect: Influence of UV-Type and Ambient Atmospheric and Droplet Composition*. The Journal of Physical Chemistry C. 2007;111(16):6009-16.
- [19] White, J. M., Szanyi, J., Henderson, M. A. *The Photon-Driven Hydrophilicity of Titania: A Model Study Using TiO₂(110) and Adsorbed Trimethyl Acetate*. The Journal of Physical Chemistry B. 2003;107(34):9029-33.
- [20] Sheppard, L. R., Bak, T., Nowotny, J. *Electrical Properties of Niobium-Doped Titanium Dioxide. 3. Thermoelectric Power*. The Journal of Physical Chemistry C. 2007;112(2):611-7.
- [21] Kaleji, B. K., Sarraf-Mamoory, R., Fujishima, A. *Influence of Nb dopant on the structural and optical properties of nanocrystalline TiO₂ thin films*. Materials Chemistry and Physics. 2012;132(1):210-5.
- [22] Kofstad, P., Norby, T. *Defects and Transport in Crystalline Solids - Compendium for the advanced level course: Defect Chemistry and Reactions in Solids KJM5120, University of Oslo*. 2010.
- [23] Streetman, B. G., Banerjee, S. K. *Solid state electronic devices*. Pearson Prentice-Hall; 2009.

- [24] Norby, T. *Electrical measurements - Compendium for the advanced level course: Experimental methods KJM-MENA4010 Module 2, University of Oslo*. 2012.
- [25] Barsoukov, E., Macdonald, J. R. *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*. Wiley-Interscience; 2005.
- [26] Haile, S. M., West, D. L., Campbell, J. *The role of microstructure and processing on the proton conducting properties of gadolinium-doped barium cerate*. Journal of Materials Research. 1998;13(06):1576-95.
- [27] De Souza, R. A. *The formation of equilibrium space-charge zones at grain boundaries in the perovskite oxide SrTiO₃*. Physical Chemistry Chemical Physics. 2009;11(43).
- [28] Guo, X., Waser, R. *Electrical properties of the grain boundaries of oxygen ion conductors: Acceptor-doped zirconia and ceria*. Progress in Materials Science. 2006;51(2):151-210.
- [29] Fjeld, H. *Ionic transport in atomic and nanodimensional structures in oxides*. Philosophiae Doctor, University of Oslo, 2010.
- [30] Guo, X., Mi, S., Waser, R. *Nonlinear electrical properties of grain boundaries in oxygen ion conductors. acceptor-doped ceria*. Electrochem Solid-State Lett. 2005;8(1):J1-J3.
- [31] Grimes, C. A., Ranjan, S., Varghese, O. K. *Light, Water, Hydrogen: The Solar Generation of Hydrogen by Water Photoelectrolysis*. Springer Science+Business Media, LLC; 2008.
- [32] Nowotny, M. K., Bak, T., Nowotny, J. *Electrical Properties and Defect Chemistry of TiO₂ Single Crystal. I. Electrical Conductivity*. The Journal of Physical Chemistry B. 2006;110(33):16270-82.
- [33] Jaeger, C. D., Bard, A. J. *Spin trapping and electron spin resonance detection of radical intermediates in the photodecomposition of water at titanium dioxide particulate systems*. The Journal of Physical Chemistry. 1979;83(24):3146-52.
- [34] Schubert, U., Hüsing, N. *Synthesis of inorganic materials*. Wiley-VCH; 2005.
- [35] Balachandran, U., Eror, N. G. *Raman spectra of titanium dioxide*. Journal of Solid State Chemistry. 1982;42(3):276-82.
- [36] Le Bacq, O., Salinas, E., Pisch, A., Bernard, C., Pasturel, A. *First-principles structural stability in the strontiumtitaniumoxygen system*. Philosophical Magazine. 2006;86(15):2283-92.

- [37] Aldon, L., Kubiak, P., Picard, A., Jumas, J. C., Olivier-Fourcade, J. *Size Particle Effects on Lithium Insertion into Sn-Doped TiO₂ Anatase*. Chem Mater. 2006;18(6):1401-6.
- [38] Matsumoto, Y., Takata, S., Tanaka, R., Hachiya, A. *Electrochemical impedance analysis of electric field dependence of the permittivity of SrTiO₃ and TiO₂ single crystals*. Journal of Applied Physics. 2011;109(1):014112.
- [39] Kuo, D.-H., Lai, C.-C., Su, T.-Y. *Dielectric behavior of Nb₂O₅-doped TiO₂/epoxy thick films*. Ceramics International. 2004;30(8):2177-81.
- [40] Babich, T. G., Zagorodnyuk, A. V., Teterin, G. A., Khodos, M. Y., Zhirnova, A. P. Russ J Inorg Chem (Engl Transl). 1988;33(4):3.
- [41] Baumard, J. F., Tani, E. *Electrical conductivity and charge compensation in Nb doped TiO₂ rutile*. The Journal of Chemical Physics. 1977;67(3):857-60.
- [42] Kofstad, P. *Thermogravimetric studies of the defect structure of rutile (TiO₂)*. Journal of Physics and Chemistry of Solids. 1962;23(11):1579-86.
- [43] Bernasik, A., Radecka, M., Rekas, M., Sloma, M. *Electrical properties of Cr- and Nb-doped TiO₂ thin films*. Applied Surface Science. 1993;65-66:240-5.
- [44] Baumard, J. F., Tani, E. *Thermoelectric power in reduced pure and Nb-doped TiO₂ rutile at high temperature*. physica status solidi (a). 1977;39(2):373-82.
- [45] Nowotny, J., Radecka, M., Rekas, M. *Semiconducting properties of undoped TiO₂*. Journal of Physics and Chemistry of Solids. 1997;58(6):927-37.
- [46] Radecka, M., Rekas, M. *Defect structure and electrical properties of Cr- and Nb-doped TiO₂ thin films*. Diffusion and defect data, solid state data Part B, Solid state phenomena. 1994;39-40(Systems with Fast Ionic Transport - IV):135-58.
- [47] Sheppard, L. R., Bak, T., Nowotny, J. *Metallic TiO₂*. Physica Status Solidi (a). 2006;203(11):R85-R7.
- [48] Erdal, S., Kongshaug, C., Bjørheim, T. S., Jalarvo, N., Haugsrud, R., Norby, T. *Hydration of Rutile TiO₂: Thermodynamics and Effects on n- and p-Type Electronic Conduction*. The Journal of Physical Chemistry C. 2010;114(19):9139-45.
- [49] Ivukina, A. K., Panova, Y. I. *Electrical conductivity of doped rutile single crystals*. Fizika tverdogo tela (Physics of the Solid State). 1964;6(9):2857.
- [50] Maxisch, T., Zhou, F., Ceder, G. *Ab initio study of the migration of small polarons in olivine Li_xFePO₄ and their association with lithium ions and vacancies*. Physical Review B. 2006;73(10):104301.

- [51] Sheppard, L. R., Nowotny, M. K., Bak, T., Nowotny, J. *Effect of cooling on electrical conductivity of TiO₂*. Physica Status Solidi (b). 2008;245(9):1816-27.
- [52] Radecka, M., Rekas, M. *The studies of high-temperature interaction of Nb-TiO₂ thin films with oxygen*. Journal of Physics and Chemistry of Solids. 1995;56(8):1031-7.
- [53] Johnson, O. W., Paek, S. H., DeFord, J. W. *Diffusion of H and D in TiO₂: Suppression of internal fields by isotope exchange*. Journal of Applied Physics. 1975;46(3):1026-33.
- [54] Cathcart, J. V., Perkins, R. A., Bates, J. B., Manley, L. C. *Tritium diffusion in rutile (TiO₂)*. Journal of Applied Physics. 1979;50(6):4110-9.
- [55] Ikeda, J. A. S., Chiang, Y.-M. *Space Charge Segregation at Grain Boundaries in Titanium Dioxide: I, Relationship between Lattice Defect Chemistry and Space Charge Potential*. Journal of the American Ceramic Society. 1993;76(10):2437-46.
- [56] Sheppard, L. R., Bak, T., Nowotny, J., Nowotny, M. K. *Effect of oxygen activity on niobium segregation in niobium-doped titanium dioxide*. Journal of the Australian Ceramic Society. 2008;44(2):42.
- [57] Karakitsou, K. E., Verykios, X. E. *Effects of altermvalent cation doping of titania on its performance as a photocatalyst for water cleavage*. The Journal of Physical Chemistry. 1993;97(6):1184-9.
- [58] Khoo, S. B., Chen, F. *Studies of Sol–Gel Ceramic Film Incorporating Methylene Blue on Glassy Carbon: An Electrocatalytic System for the Simultaneous Determination of Ascorbic and Uric Acids*. Analytical Chemistry. 2002;74(22):5734-41.
- [59] Fujishima, A., Honda, K. *Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode*. Nature. 1972;238(5358):2.
- [60] Frank, S. N., Bard, A. J. *Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide ion in aqueous solutions at titanium dioxide powder*. Journal of the American Chemical Society. 1977;99(1):303-4.
- [61] Nagai, H., Hasegawa, M., Hara, H., Mochizuki, C., Takano, I., Sato, M. *An important factor for controlling the photoreactivity of titania: O-deficiency of anatase thin films*. Journal of Materials Science. 2008;43(21):6902-11.
- [62] Lee, J., Choi, W. *Effect of Platinum Deposits on TiO₂ on the Anoxic Photocatalytic Degradation Pathways of Alkylamines in Water: Dealkylation and N-Alkylolation*. Environmental Science & Technology. 2004;38(14):4026-33.

- [63] Sanchez, E., Lopez, T., Gomez, R., Bokhimi, X., Morales, A., Novaro, O. *Synthesis and Characterization of Sol-Gel Pt/TiO₂ Catalyst*. Solid State Chem. 1996;122:309-14.
- [64] Zhang, M., An, T., Liu, X., Hu, X., Sheng, G., Fu, J. *Preparation of a high-activity ZnO/TiO₂ photocatalyst via homogeneous hydrolysis method with low temperature crystallization*. Materials Letters. 2010;64(17):1883-6.
- [65] Yang, G., Jiang, Z., Shi, H., Xiao, T., Yan, Z. *Preparation of highly visible-light active N-doped TiO₂ photocatalyst*. Journal of Materials Chemistry. 2010;20(25):5301-9.
- [66] Trenczek-Zajac, A., Radecka, M., Rekas, M. *Photoelectrochemical properties of Nb-doped titanium dioxide*. Physica B: Condensed Matter. 2007;399(1):55-9.
- [67] Kuo, W. S., Ho, P. H. *Solar photocatalytic decolorization of methylene blue in water*. Chemosphere. 2001;45(1):77-83.
- [68] Sakai, N., Fujishima, A., Watanabe, T., Hashimoto, K. *Quantitative Evaluation of the Photoinduced Hydrophilic Conversion Properties of TiO₂ Thin Film Surfaces by the Reciprocal of Contact Angle*. The Journal of Physical Chemistry B. 2003;107(4):1028-35.
- [69] Long, H., Yang, G., Chen, A., Li, Y., Lu, P. *Growth and characteristics of laser deposited anatase and rutile TiO₂ films on Si substrates*. Thin Solid Films. 2008;517(2):745-9.
- [70] Brandon, D. G., Kaplan, W. D. *Microstructural characterization of materials*. John Wiley; 2008.
- [71] CasaXPS version 2.3.15, available from www.casaxps.com. Casa Software Ltd, UK.
- [72] NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, available from www.srdata.nist.gov/xps NIST, USA. [Cited 20.03.2012].
- [73] <http://www.norecs.com/probostat.htm> [Cited 20.04.2012].
- [74] Norby, T., Kofstad, P. E. R. *Electrical Conductivity of Y₂O₃ as a Function of Oxygen Partial Pressure in Wet and Dry Atmospheres*. Journal of the American Ceramic Society. 1986;69(11):784-9.
- [75] *Manual for Specord 200 plus, edition 01/2010*. . Analytik Jena AG, Tyskland; 2010.
- [76] *User Manual UV Point light source HP-120, version 1.0e*. Dr Gröbel UV-Elektronik GmbH, Tyskland; 2008.

- [77] Pauw, L. J. v. d. *A method of measuring the resistivity and hall coefficient of lamellae of arbitrary shape*. Phillips Technical Review. 1958;20(8):4.
- [78] *EQC - Equivalent Circuit for Windows, version 1.2*. Twente University of Technology, Netherlands.
- [79] Atkins, P. W., De Paula, J. *Élements of physical chemistry*. Oxford University Press; 2005.
- [80] Chang, H., Tsung, T.-T., Lin, H.-M., Lin, C.-K. *Photocatalytic activity of TiO₂ nanoparticle fluid prepared by combined ASNSS*. China Particuology. 2004;2(4):171-3.
- [81] Wessels, K., Maekawa, M., Rathousky, J., Yoshida, T., Wark, M., Oekermann, T. *Highly porous TiO₂ films from anodically deposited titanate hybrids and their photoelectrochemical and photocatalytic activity*. Microporous and Mesoporous Materials. 2008;111(1–3):55-61.
- [82] *ProboStatTM manual*. NorECs AS; 2007.
- [83] Wen, X. *Defects and Transport in TiNb₂O₇/TiNb₂O₆*. Master of Science, University of Oslo, 2008.
- [84] Cava, R. J., Krajewski, J. J., Jr., W. F. P., Roberts, G. L. *Dielectric properties of TiO₂-Nb₂O₅ crystallographic shear structures*. Journal of Materials Research. 1996;11(6):4.
- [85] Kostøl, K. B., Magrasó, A., Norby, T. *On the hydration of grain boundaries and bulk of proton conducting BaZr_{0.7}Pr_{0.2}Y_{0.1}O_{3-δ}*. International Journal of Hydrogen Energy. 2012;37(9):5.
- [86] Yoo, H.-I., Lee, C.-E. *Conductivity relaxation patterns of mixed conductor oxides under a chemical potential gradient*. Solid State Ionics. 2009;180(4–5):326-37.
- [87] Knöner, G., Reimann, K., Röwer, R., Södervall, U., Schaefer, H.-E. *Enhanced Oxygen Diffusivity in Interfaces of Nanocrystalline ZrO₂ · Y₂O₃*. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America. 2003;100(7):3870-3.
- [88] Legros, M., Dehm, G., Arzt, E., Balk, T. J. *Observation of Giant Diffusivity Along Dislocation Cores*. Science. 2008;319(5870):1646-9.
- [89] Wark, M., Tschirch, J., Bartels, O., Bahnemann, D., Rathouský, J. *Photocatalytic activity of hydrophobized mesoporous thin films of TiO₂*. Microporous and Mesoporous Materials. 2005;84(1–3):247-53.

- [90] Wu, C.-H., Chern, J.-M. *Kinetics of Photocatalytic Decomposition of Methylene Blue*. Industrial & Engineering Chemistry Research. 2006;45(19):6450-7.

VEDLEGG A - IMPEDANSSPEKTROSKOPI

I dette vedlegget blir tilpassingar av resultata oppnådd ved impedansspektroskopi presentert. Utføringa av målingane er skildra i delkapittel 4.4. Tilpassingane er gjort ved hjelp av EQC [78] og verdiane er oppgitt med prosentvis usikkerheit for enkeltparameterane gitt i programmet.

Tabell A. 1 til Tabell A. 4 gir verdier for bidraga ved ulike temperaturar og utført med 1V oscillasjonsspenning (AC). Ved 1000 °C blei resultata tilpassa med (R_2Q_2) . Ved 300 °C og 200 °C blei tilpassinga gjort med høvesvis $L[R_1(R_2Q_2)]$ og $R_1(R_2Q_2)$, medan resultata ved $T < 200$ °C blei tilpassa med $(R_1Q_1)(R_2Q_2)$.

Tabell A. 1: Våt O₂ ved 1000 °C. AC: 1V.

	R_2Q_2
R (Ω)	0,94
Y_0 (Ss ⁿ)	$(3,7 \pm 0,1)E-7$
n	$1,00 \pm 0$
C (F)	4E-6

Tabell A. 2: Våt O₂ og Ar ved 300 °C. AC: 1V.

	Våt O ₂		Våt Ar	
			$L = (4,0 \pm 0,1)E-6$	
	R_1	R_2Q_2	R_1	R_2Q_2
R (Ω)	$0,93 \pm 0,03$	575 ± 9	$0,50 \pm 0,04$	$23,8 \pm 0,4$
Y_0 (Ss ⁿ)		$(9,2 \pm 0,8)E-8$		$(5,3 \pm 1,0)E-7$
n		$0,98 \pm 0,01$		$0,86 \pm 0,02$
C (F)		7E-8		8E-8

Tabell A. 3: Våt O₂ ved 200 °C. AC: 1V.

	R ₁	R ₂ Q ₂
R (Ω)	21±1	(9,1±0,1)E4
Y ₀ (Ss ⁿ)		(8,1±0,3)E-8
n		0,97±0
C (F)		7E-8

Tabell A. 4: Våt og tørr O₂ ved RT. AC: 1V

	Tørr O ₂		Våt O ₂	
	R ₁ Q ₁	R ₂ Q ₂	R ₁ Q ₁	R ₂ Q ₂
R (Ω)	655±39	(1,0±0,1)E+7	320±30	(6,4±2)E7
Y ₀ (Ss ⁿ)	(1,4±0,2)E-7	(3,4±0,1)E-7	(1,3±0,3)E-8	(7,1±0,2)E-8
n	0,87±0,01	0,95±0	0,89±0,02	0,85±0
C (F)	3E-8	4E-7	3E-8	1E-6

Impedansspektroskopi utført med ulike spenninger

Tabell A. 5 gir verdier for R_2Q_2 fra målinger utført ved RT i våt O_2 , med 1 – 2,5 V oscillasjonsspenning. R_1Q_1 var uendra ved 1 – 2,5 V oscillasjonsspenning, sjå verdier ved 1 V gitt i Tabell A. 4.

Tabell A. 5: Verdier for R_2Q_2 i våt O_2 ved 25 °C. AC: 1 – 2,5 V

	1V	1,5V	2V	2,5V
R (Ω)	(6,4±2)E7	(9,8±0,7)E6	(2,3±0)E6	(6,5±0,2)E5
Y_0 (Ss ⁿ)	(7,1±0,2)E-8	(6,8±0,1)E-7	(6,3±0,1)E-7	(5,0±0,2)E-7
n	0,85±0	0,85±0	0,85±0	0,88±0
C (F)	1E-6	9E-7	7E-7	4E-7

Tabell A. 6 gir verdier for ulike bidrag ved 0 V og + 0,5 V påsett DC-spenning. Disse målingane blei utført ved RT i våt O_2 . Tilpassinga er gjort med omsyn til eit og eit bidrag, utan full-fit. På grunn av dette er desse verdiane ikkje verdiane oppgitt med usikkerheit. Opphavet til bidraga ved 0 V DC blir ikkje diskutert i dette arbeidet.

Tabell A. 6: Verdier med og utan påsett DC-spenning, våt O_2 ved RT. AC: 0,05 V

	0 V DC		+ 0,5 V DC		
	R_A	R_BQ_B	R_1Q_1	R_2Q_2	R_3Q_3
R (Ω)	2E6	2E8	700	2E5	2E5
Y_0 (Ss ⁿ)		7E-11	3E-7	3E-6	6E-5
n		0,7	0,8	0,8	1
C (F)		1E-11	4E-8	2E-6	6E-5

VEDLEGG B – AVFARGINGSFORSØK

I dette vedlegget vil det bli gitt ein gjennomgang av ulike opphav til observerte variasjonar i bakgrunnsbidraget til hastigheitskontanten. I tillegg vil det bli gitt ein gjennomgang av to tilnærmingar for omgjerung frå målt absorbans til konsentrasjon av metylenblått.

Opphav til variasjon i bakgrunnsbidraget til hastigheitskonstanten, k_B

Bakgrunnsbidraget til hastigheitskonstanten for avfarging av metylenblått er vist å variere mellom ulike forsøk. Her blir det forslått ulike moglege opphav til variasjonane, samt forsøk gjort for å avkrefte eller bekrefte desse.

Forskyving i bølgjelengd for innsendt lys i spektrofotometeret.

Sidan målingane blei gjort med bølgjelengdene $\lambda = 614 \text{ nm}$ og 627 nm , som svarar både maksimum og minimum i spekteret, vil ei forskyving i bølgjelengda gi ulik trend for desse. Den eine vil gi høgare A , medan den andre vil gi lågare A . Alle målingar utført viser same bakgrunnsbidrag for dei to bølgjelengdene. Dette opphavet til variasjonane er difor avkrefta.

Variasjonar i intensitet på innsendt lys i spektrofotometeret.

Dette blei antatt utelukka på bakgrunn av dobbeltstrålegeometrien i spektrofotometeret, omtala i avsnitt 4.3.3.

Varierende bakgrunnsstråling i rommet.

Dette blei avkrefta ved å bevisst endre lysvilkåra i rommet, som ikkje gav noko observerbar endring i A .

Elektronisk feil på spektrofotometeret eller feil i programvare.

Dette er det einaste foreslåtte opphavet som ikkje er avkrefta.

Omgjering frå målt absorbans til konsentrasjon av metylenblått

Sidan A_0 er vist å variere mellom ulike målingar kan ikkje målte verdiar for A gjerast om til $[MB]$ direkte frå likning (4.3) og ein konstant ϵl . Det blir her foreslått to ulike tilnærmingar for omgjeringsa. Begge tilnærmingane tar utgangspunkt i at startkonsentrasjonen er kjent, $[MB]_0 = 4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$.

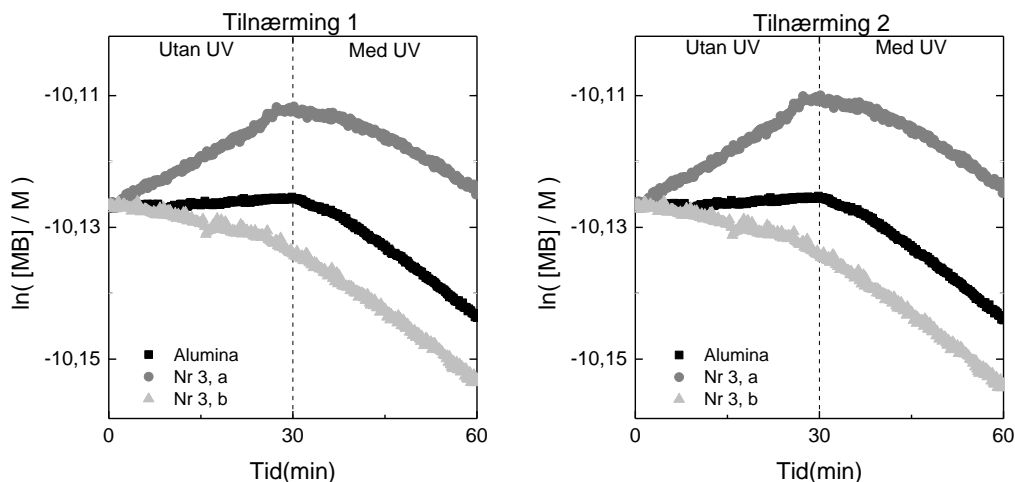
I tilnærming 1 blir A_0 satt til å vere lik A for første måling i kvart forsøk, $A_{0,målt}$. Omgjering frå A til $[MB]$ blir dermed gjort ved:

$$[MB] = \frac{[MB]_0}{A_0} A = \frac{4 \cdot 10^{-5} \text{ M}}{A_{0,målt}} A$$

I tilnærming 2 A_0 satt til å vere lik 2, ein tilnærma verdi for A ved bølglengder rundt 600 nm, frå absorpsjonsspekteret i Figur 5.19. Avvik frå $A_0 = 2$ blir tillagt ei forskyving av verdiane langs y-aksen, $A_x = 2 - A_{0,målt}$. Omgjering blir her gjort ved:

$$[MB] = \frac{[MB]_0}{A_0} (A + A_x) = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M} * (A + (2 - A_{0,målt}))$$

Figur B. 1 viser resultat omgjort ved tilnærming 1 og 2 for avfarging med prøve nr 3, samt med alumina for referanse. Det er større forskjell mellom dei ulike forsøka gjort med prøve nr 3, forsøk a og b, enn mellom resultat frå dei tilnærmingane. Dermed er ikkje val av tilnærming den største usikkerheita i desse målingane. På bakgrunn av dette blir det valt å berre presentere resultata ved tilnærming 1.



Figur B. 1: Resultat frå avfarging av MB med prøve nr 3, forsøk a og b, samt måling gjort med alumina for referanse. Resultata er omgjort frå A til $[MB]$ ved tilnærming 1 og 2.

